

Beiträge zur Chemie der
 η^3 -Allyl-cyano-carbonylmetallate
sowie der η^3 -Allyl- und
 η^4 -Olefin-isonitril-metallcarbonyle

von

Hans-Jürgen Seibold

aus

Nürnberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546216_0033

Beiträge zur Chemie der
 η^3 -Allyl-cyano-carbonylmetallate
sowie der η^3 -Allyl- und
 η^4 -Olefin-isonitril-metallcarbonyle

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hans-Jürgen Seibold

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 22. 2. 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Professor Dr. Dr. h. c. H. Behrens

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. W. P. Fehlhammer

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Behrens
ausgeführt

Herrn. Prof. Dr. Dr. h. c. H. Behrens
danke ich
für die großzügige Förderung der Arbeit

Mein Dank gilt ferner

Herrn Dr. M. Moll für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren sowie für
viele wertvolle Diskussionen bei der Interpretation der IR- und
NMR-Spektren,

Herrn Dr. P. Merbach und Herrn Dr. A. Haag für die Aufnahme und
Unterstützung bei der Interpretation der Massenspektren,

Herrn Prof. Dr. G. Thiele und Herrn Dr. G. Liehr für die Durch-
führung der Röntgenstrukturanalyse sowie

Frau Koschorek für die Aufnahme der IR-Spektren.

ALLGEMEINER TEIL

A. Einleitung	1
B. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyano- und Isocyanitrilderivate von η^3 -Allyl-tetracarbonylen des Mangans und Rheniums	8
1. Röntgenstrukturanalyse von η^3 -C ₃ H ₅ Mn(CO) ₃ CNMe	12
2. Diskussion der IR-Spektren von η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₄ , Na[η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₃ CN], η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₃ CNMe und η^3 -C ₃ H ₅ M(CO) ₃ CNSnMe ₃ (C ₃ H ₅ = Allyl für R = H; C ₄ H ₇ = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re)	28
3. Diskussion der ¹³ C-NMR-Spektren von η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₄ , Na[η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₃ CN], η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₃ CNMe und η^3 -C ₃ H ₅ M(CO) ₃ CNSnMe ₃ (C ₃ H ₅ = Allyl für R = H; C ₄ H ₇ = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re)	37
4. Diskussion der ¹ H-NMR-Spektren von η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₄ , Na[η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₃ CN], η^3 -C ₃ H ₄ RM(CO) ₃ CNMe und η^3 -C ₃ H ₅ M(CO) ₃ CNSnMe ₃ (C ₃ H ₅ = Allyl für R = H; C ₄ H ₇ = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re)	50

5. Diskussion der Massenspektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}$ $(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} =$ Me; $\text{M} = \text{Mn, Re}$)	56
C. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})$ $(\text{CO})\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$	65
1. Diskussion der IR-Spektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})$ $(\text{CO})\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$	66
2. Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}$ $(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$	68
3. Diskussion des Massenspektrums von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})$ $(\text{CO})\text{CNMe}$	70
D. Umsetzung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$	73
E. Darstellung und Eigenschaften neuer η^4 -Olefin-iso- nitril-metallcarbonyle	76
1. Diskussion der Massenspektren von $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ $(\text{olen} = \text{C}_4\text{H}_6 = \text{Butadien}, \text{C}_5\text{H}_8 = \text{Pentadien-1,3},$ $\text{C}_6\text{H}_8 = \text{Cyclohexadien-1,3}, \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{Hexadien-1,3},$ $\text{C}_6\text{H}_{10} = 2,3\text{-Dimethylbutadien}, \text{C}_7\text{H}_{10} = \text{Cyclohepta-}$ $\text{dien-1,3}, \text{C}_8\text{H}_{14} = 2,5\text{-Dimethylhexadien-1,3}; \text{ER}_3 =$ $\text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3)$	78

2. Diskussion der IR-Spektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$
 (olen = C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien, C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3; $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PbEt}_3$). 97
3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$
 (olen = C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien, C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3; $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$) 100
4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$
 (olen = C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien, C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3; $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$). 106

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeitsmethodik 125
2. Darstellung von $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_4, \text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$
 (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ 126
3. Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ 130

4. Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (M = Mn, Re) 134
5. Darstellung von $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ (olen = C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien, C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3; ER_3 = SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3 , PbEt_3). 135

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 141

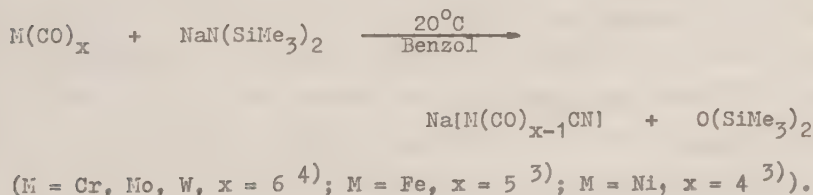
Z U S A M M E N F A S S U N G 150

ALLGEMEINER TEIL

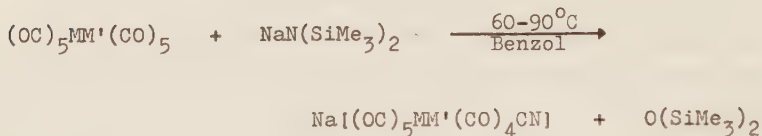
A. Einleitung

Seit der Darstellung von Alkali-bis[trimethylsilyl]-amiden durch Wannagat und Niederprüm ¹⁾ hat diese Verbindungsklasse in der organischen und metallorganischen Chemie eine große Anwendungsbreite gefunden ²⁾.

So entdeckten Wannagat und Seyffert ³⁾ im Rahmen ihrer Untersuchungen auf dem Gebiet der Siliciumchemie, daß bei der Umsetzung von Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid mit CO unter Druck NaCN entsteht. Auch koordinativ gebundenes CO in den monomeren Metallcarbonylen reagiert in der gleichen Weise, wobei die entsprechenden, in Benzol schwerlöslichen Monocyano-carbonylmetallate gebildet werden:



Wie Behrens und Mitarbeiter ^{5,6)} erstmalig zeigen konnten, setzen sich auch die zweikernigen Metallcarbonyle der VII. Nebengruppe mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid um; hierbei entstehen die entsprechenden Monocyano-enneacarbonylmetallate gemäß:



(M = M' = Mn; M = M' = Re; M = Mn, M' = Re).

Die genannten Reaktionen der ein- und zweikernigen Metallcarbonyle beruhen auf einem nucleophilen Angriff des $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ am positivierten C-Atom des CO-Liganden, wobei die ursprüngliche Metall-Kohlenstoffbindung erhalten bleibt.

Auch substituierte Metallcarbonyle sind der Reaktion mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zugänglich. Hierbei gelingt die Synthese zahlreicher neuer substituierter Cyano-carbonylmetallate, die auf anderen Wegen ⁷⁻¹⁶⁾ nicht dargestellt werden können, da bei der direkten Umsetzung mit KCN nicht nur ein CO-Ligand, sondern in den meisten Fällen auch der betreffende Substituent durch CN^- ersetzt wird. Ein Überblick über die bisher mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ erhaltenen substituierten Monocyano-carbonylmetallate ist aus Tab. 1 ersichtlich.

Tab. 1: Mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ dargestellte substituierte Cyano-carbonylmetallate

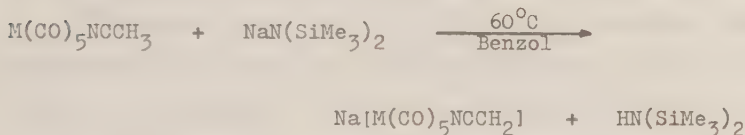
Ausgangsverbindungen	Cyanocarbonylmetallate
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PY}$	$\text{cis-Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{py}]$ 17)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ($\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ = Cyclohexylisonitril)	$\text{cis-Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{CNC}_6\text{H}_{11}]$ 17)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ = Pivalonitril)	$\text{cis-Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{NCC}(\text{CH}_3)_3]$ 18)
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = Cl, Br)	$\text{cis-Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]$ 19)
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = Cl, Br)	$\text{cis-Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]$ 19)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_4H_6 = Butadien)	$\text{Na}[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 17,20,21)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_5H_8 = Pentadien-1,3)	$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 5)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_5H_8 = Isopren)	$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 22,23)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3)	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 17,20,21)
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_6H_{10} = Hexadien-1,3)	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 5)
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien)	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 5)
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3)	$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 22)
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_8H_8 = Cyclooctatetraen)	$\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 17,20,21)

Fortsetzung Tab. 1:

$C_8H_{14}Fe(CO)_3$ $(C_8H_{14} =$ 2,5-Dimethylhexadien-1,3)	$Na[C_8H_{14}Fe(CO)_2CN]^{22)}$
$C_8H_8Fe_2(CO)_6$ $(C_8H_8 = \text{Cyclooctatetraen})$	$Na[C_8H_8Fe_2(CO)_5CN]^{24)}$
$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_6$ $(C_{12}H_{14} =$ 1,1'-Dicyclohexadien-2,4)	$Na[C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_5CN]^{24)}$
$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_6$ $(C_{14}H_{18} =$ 1,1'-Dicycloheptadien-2,4)	$Na[C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_5CN]^{24)}$
$C_6H_8Ru(CO)_3$ $(C_6H_8 = \text{Cyclohexadien-1,3})$	$Na[C_6H_8Ru(CO)_2CN]^{24)}$
$C_6H_{10}Ru(CO)_3$ $(C_6H_{10} = \text{2,3-Dimethylbutadien})$	$Na[C_6H_{10}Ru(CO)_2CN]^{24)}$
$C_7H_{10}Ru(CO)_3$ $(C_7H_{10} = \text{Cycloheptadien-1,3})$	$Na[C_7H_{10}Ru(CO)_2CN]^{24)}$

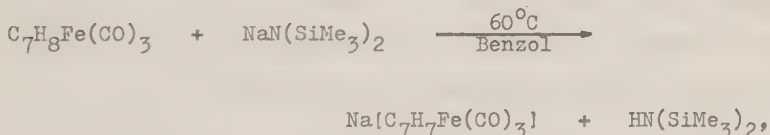
Eine andere, nicht weniger wichtige Reaktionsweise des $NaN(SiMe_3)_2$ beruht auf dessen basischen Eigenschaften. So erfolgt bei Metallcarbonylderivaten mit CH-aciden Substituenten keine Umwandlung einer CO-Gruppe in das isoelektronische CN^- -Ion, sondern eine Deprotonierung des betreffenden Liganden.

Entsprechend führen die Umsetzungen der Acetonitrilkomplexe $M(CO)_5NCCH_3$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $NaN(SiMe_3)_2$ ausschließlich zu den Natrium-monocyanomethanido-pentacarbonyl-metallaten(0) ¹⁸⁾:



($M = Cr, Mo, W$).

In gleicher Weise gelang es Behrens und Mitarbeitern ¹⁸⁾ aus $C_7H_8Fe(CO)_3$ ($C_7H_8 =$ Cycloheptatrien) das Tricarbonyl-eisen-cycloheptatrienid-Anion gemäß,



darzustellen, dessen Röntgenstrukturanalyse ergeben hat, daß die $Fe(CO)_3$ -Gruppe an den Allylanion-Teil des C_7H_7 -Ringsystems gebunden ist, während dessen Dienteil koordinativ nicht beansprucht wird ²⁵⁾.

Von entscheidendem Vorteil gegenüber anderen Basen ist die gute Löslichkeit des $NaN(SiMe_3)_2$ und ihrer konjugierten Säure $HN(SiMe_3)_2$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen, während die gebildeten Salze darin schwerlöslich sind.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll nun über das Verhalten von allylsubstituierten Übergangsmetallcarbonylen gegenüber Natriumbis[trimethylsilyl]-amid berichtet werden. Dies ist deshalb von Interesse, weil die Bindungsstärke der organischen Liganden in der Reihe Aromat > Olefin > Allyl > Alkyl stark abnimmt ²⁶⁾, und somit, neben der Umwandlung einer CO- in eine CN⁻-Gruppierung oder einer deprotonierenden Wirkung durch NaN(SiMe₃)₂, auch die Substitution des Liganden selbst in Betracht gezogen werden muß.

Es konnte nun gezeigt werden, daß bei den η^3 -Allyl-metallcarbonylen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$ (C_3H_5 = Allyl für R = H; C_4H_7 = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)}_2$, wie bei den Olefin-eisentricarbonylen, eine ausschließliche Überführung eines CO-Liganden in das CN⁻-Anion und damit Bildung von allylsubstituierten Cyano-carbonylmetallaten erfolgt.

Bereits früher wurde berichtet, daß sich Cyano-carbonylmetallate mit Alkyljodiden ²⁷⁾, Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten ^{28, 29)}, Trialkylhalogensilanen ^{19,30,31)}, -germanen ^{30,31)} und -stannanen ^{30,31)} zu den entsprechenden Isonitrilderivaten umsetzen (Tab. 2). Es lag daher nahe diese Reaktionswege auch auf die neuen allylsubstituierten Cyano-carbonylmetallate zu übertragen, um η^3 -Allyl-isonitril-metallcarbonyle zu erhalten.

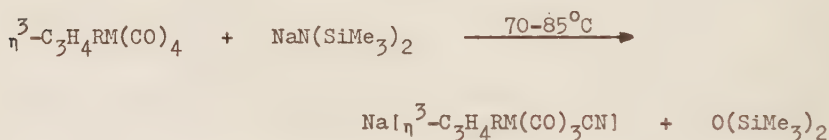
Tab. 2: Beispiele einiger aus Cyano-carbonylmetallaten dargestellter Isonitrilkomplexe

Cyanocarbonylmetallate	Isonitrilkomplexe
$[M(CO)_5CN]^-$ (M = Cr, Mo, W)	$M(CO)_5CNR$ 4,28) (R = H, $SnMe_3$, Et)
$[M(CO)_4(CN)J]^-$ (M = Mn, Re)	$M(CO)_4(CNR)J$ 19) (R = Me, $SiMe_3$)
$[olenFe(CO)_2CN]^-$ (olen = C_4H_6 , C_6H_8 , C_8H_8)	$olenFe(CO)_2CNR$ 29) (R = H, D, Et)
$[Mn_2(CO)_9CN]^-$	$Mn_2(CO)_9CNR$ 30) (R = Et, $SiMe_3$, $GeMe_3$, $SnMe_3$)
$[\eta^5-C_5H_5M(CO)_2CN]^-$ (M = Mn, Re)	$\eta^5-C_5H_5M(CO)_2CNR$ 31) (R = Me, $SiMe_3$, $GeMe_3$, $SnMe_3$)

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Silylierung, Germylierung und Stannylierung von $[olenFe(CO)_2CN]^-$ -Anionen, d. h. mit der Synthese neuer η^4 -Olefin-dicarbonyl-isonitril-eisen(0)-Verbindungen, deren unmittelbare Synthese aus den Olefin-eisentricarbonylen nicht möglich ist.

B. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyano- und Isonitril-
derivate von η^3 -Allyl-tetracarbonylen des Mangans und Rheniums

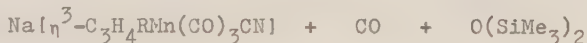
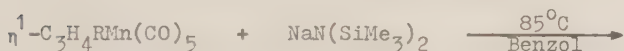
η^3 -Allyl-metallcarbonyle wurden bisher vom Vanadium 32,33), Molybdän 34), Wolfram 35), Mangan 36-39), Rhenium 38-40), Eisen 41-45), Ruthenium 38,39,46), Kobalt 36,38,39,47-53) und Rhodium 38,39) beschrieben. Für die Umsetzungen mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in C_6H_6 wurden die η^3 -Allyl-tetracarbonyle $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$) des Mangans und Rheniums ausgewählt, wobei gemäß,



(C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$;
 $\text{M} = \text{Mn, Re}$),

die analysenreinen η^3 -Allyl-monocyano-tricarbonylmetallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die hygroskopischen, im Festzustand auch über einen längeren Zeitraum stabilen Salze sind in polaren Solvenzien gut löslich, wobei sie sich jedoch alsbald zersetzen.

Bei den Reaktionen der Mangankomplexe $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn(CO)}_5$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 =$ 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$) mit $\text{NaN(SiMe}_3)_2$, in denen der Allylligand σ -gebunden vorliegt, entstehen nicht die η^1 -Allyl-monocyano-tetracarbonylmetallate $\text{Na}[\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn(CO)}_4\text{CN}]$, sondern unter CO-Eliminierung die η^3 -Allyl-monocyano-tricarbonylmetallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn(CO)}_3\text{CN}]$:



($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 =$ 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$).

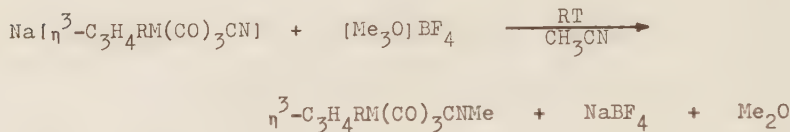
Die Bildung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn(CO)}_3\text{CN}]$ aus $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn(CO)}_4$ und $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn(CO)}_5$ steht in Übereinstimmung damit, daß bei ca. 80°C die freie Doppelbindung des σ -gebundenen Allylliganden unter CO-Substitution ebenfalls an das Zentralatom gemäß,



($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 =$ 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$),

koordiniert wird. Im Gegensatz dazu reagiert $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe(CO)}_5$ mit $\text{NaN(SiMe}_3)_2$ unter Abspaltung der Allylliganden, wobei schwer trennbare Verbindungsgemische entstehen. Im übrigen kann $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe(CO)}_5$ thermisch nicht in $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe(CO)}_4$ überführt werden ⁵⁴⁾.

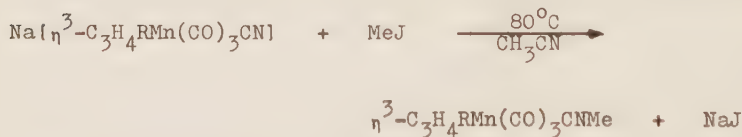
Bei den Reaktionen der neuen allylsubstituierten Cyano-tri-carbonylmetallat-Anionen $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ entstehen die neutralen Methylisonitrilkomplexe,



(C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$;
 $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$),

die im Falle des Mangans in 40%iger, im Falle des Rheniums jedoch nur in 15 - 25%iger Ausbeute anfallen.

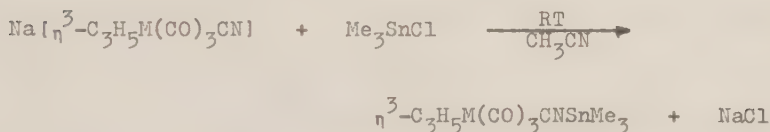
Dagegen kann die Ausbeute beim Mangan auf 94% gesteigert werden, wenn man die Alkylierung gemäß,



(C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$),

mit Methyljodid vornimmt. Dagegen kann man $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe}(\text{CO})_3\text{CN}]$ wegen seiner schwächeren Nucleophilie nicht mit MeJ alkylieren.

Die Anionen $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ (M = Mn, Re) lassen sich durch Umsetzung mit Me_3SnCl auch stannylieren,



(M = Mn, Re),

wobei die entsprechenden Isonitrilkomplexe gebildet werden.

Die neuen Verbindungen sind in allen organischen Solvenzien sehr gut löslich. Während sich die Methylisonitrilkomplexe unter N_2 -Schutzgas über mehrere Wochen als stabil erweisen, sind die entsprechenden Derivate mit dem SnMe_3 -Liganden außerordentlich luftempfindlich und auch unter Inertgas nur kurze Zeit beständig.

Um die Interpretation der IR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (C_3H_5 = Allyl für R = H; C_4H_7 = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) zu erleichtern, soll zunächst über die Röntgenstruktur des $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ als Prototyp dieser Verbindungsklasse berichtet werden, zumal bisher, im Gegensatz zu mehreren Allylkomplexen anderer Übergangsmetalle⁵⁵⁻⁵⁹, keine röntgenographischen Untersuchungen an den Tetracarbonylen $\eta^3\text{-allylM}(\text{CO})_4$ (M = Mn, Re) und deren Substitu-

tionsprodukten vorliegen.

1. Röntgenstrukturanalyse von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$

η^3 -Allyl-tetracarbonylkomplexe des Mangans und Rheniums sind in der Literatur ausführlich beschrieben worden ^{36,39,40}). Aufgrund der IR-Spektren wurde für diese Verbindungen die Struktur einer quadratischen Pyramide (Abb. 1a) zur Diskussion gestellt, wobei die Anzahl der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen eine niedrigere Symmetrie

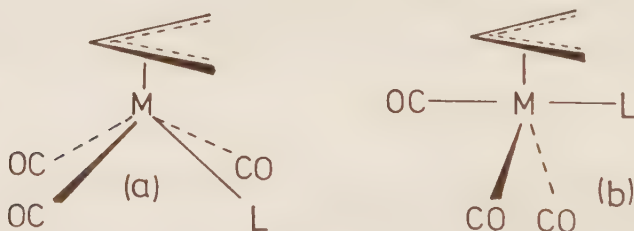


Abb. 1: Quadratisch-pyramidale (a) und trigonal-bipyramidale (b) Ligandenanordnung in den Komplexen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{L}$
 $(\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl für } R = \text{H}; \text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl für } R = \text{Me};$
 $M = \text{Mn, Re}; L = \text{CO, CN}^-, \text{CNMe, CNSnMe}_3).$

($C_{4v} \longrightarrow C_s$) ^{40,60}) nahelegte. Nachdem eigene Untersuchungen, insbesondere ¹³C-NMR-Messungen (Seite 37) gezeigt haben, daß die Komplexe $\eta^3-C_3H_4RM(CO)_3L$ (C_3H_5 = Allyl für R = H; C_4H_7 = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re; L = CO, CN⁻, CNMe, CNSnMe₃) eine trigonal-bipyramidale Struktur besitzen (Abb. 1b), wurde zur eindeutigen Klärung eine Röntgenstrukturanalyse am $\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNMe$ durchgeführt.

Die bei der Strukturanalyse ermittelten Kristalldaten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Kristalldaten

Summenformel	$C_8H_8MnNO_3$
Formelgewicht	221,09
Gitterkonstanten	$a = 709,2(3) \text{ pm}$ $b = 2432(19) \text{ pm}$ $c = 594,8(2) \text{ pm}$ $\beta = 107,55(0,2)^\circ$
Zellvolumen	$974,1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
ber. Dichte	$\rho_c = 1,507 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Z	4
Raumgruppe	Pa (Standardaufstellung $Pc-C_2^2$, Nr. 7)
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu_{Ag-K\alpha}$	$6,29 \text{ cm}^{-1}$
Habitus	dünntafelig bis schuppig

Fehlerbetrachtung, Intensitätsmessung und Strukturbestimmung

Die festen Einstellwerte des Vierkreisdiffraktometers während der Messung sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Tab. 4: Meßbedingungen am Vierkreisdiffraktometer

Gerät	Philips PW 1100/1 (Graphitmonochromator, Scintillationszähler, Impulshöhendiskriminator)
Wellenlänge	$0,5616 \text{ cm}^{-1}$ (Ag-K α)
Abmessungen des Kristalls	$0,35 \cdot 0,10 \cdot 0,005 \text{ mm}$
μ^r_{max}	0,105
μ^r_{min}	0,002
Meßbereich	1/1 Reflexionskugel bis $\mathcal{J}_{\text{max}} = 18^\circ$
Scanverfahren	$\omega/2\mathcal{J}$
Meßgeschwindigkeit	$0,30^\circ/\text{sec}$
Reflexbreitenkorrektur	$1,3 + 0,2 \tan \mathcal{J}$ (in Grad)
Anzahl der vermessenen	
Reflexe	6222

Die auch auf den Filmaufnahmen erkennbaren langgezogenen und unruhigen Reflexprofile, sowie die hohe, kristalleigene Untergrundstreuung behinderten die Diffraktometermessungen.

Die Erosion der Reflexprofile wurde darüberhinaus durch Verwendung von Ag-K α -Strahlung mit dem erhöhten Compton-Anteil und einem über den Kristall gestülpten, schützenden Glasröhrchen, das eine zusätzliche diffuse Streuquelle darstellt, weiter vorangetrieben. Unter solchen Bedingungen müssen intensitätsschwache Reflexe zwangsläufig fehlerhaft gemessen werden, bzw. gänzlich unbeobachtet bleiben. Da die ungünstige Fehlerverteilung eine Abtrennung der schwächeren Reflexe vom vollen Datensatz nahelegte, wurde ein verkürzter Datensatz gebildet, für den die Intensitätsbedingung $I > 36(I)$ galt. Während der geblockt durchgeführten Verfeinerung erbrachte der volle Datensatz einzelne, nicht positiv definite Parametermatrizen, so daß die Diskussion der Struktur nur auf der Basis des verkleinerten Datensatzes möglich ist. Der mit dem Weglassen der unsicher gemessenen Reflexe in den Datensatz eingeschleuste, systematische Fehler zwang dazu, auf die Fixierung der Wasserstofflagen zu verzichten. Auch auf die Interpretation der thermischen Parameter soll nicht näher eingegangen werden, da eine Verzerrung des wahren Intensitätsverlaufs durch den dünntafeligen Habitus des Kristalls ähnliche Auswirkungen auf die abgeleiteten Parameter haben sollte (61,62).

Aus Tab. 5 sind die wichtigsten Angaben zur Strukturbestimmung, aus Tab. 6 die Atomparameter und aus Tab. 7 die anisotropen Temperaturfaktoren ersichtlich.

Tab. 5: Strukturbestimmungsdaten

Anzahl der unabhängigen Reflexe im vollen Datensatz	2593
Anzahl der unabhängigen Reflexe im verkürzten Datensatz ($I > 3\sigma(I)$)	1665
Modellfestlegung	Pattersonsynthese, Fourier- und ΔF -Synthesen
Verfeinerung	11 Least-Squares-Cyclen
Anzahl der Parameter	235
Konvergenz bei den Residuen	$R = 0,096$ und $R_w = 0,117$ für vollen Datensatz $R = 0,063$ und $R_w = 0,081$ für verkürzten Datensatz

Ergebnisse und Diskussion

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$ kristallisiert in der Raumgruppe Pa mit vier Molekülen pro Elementarzelle, wovon jeweils zwei kristallographisch äquivalent sind. In Abb. 2 wird eine ORTEP-Zeichnung ⁶³⁾ eines der beiden kristallographisch nicht äquivalenten, jedoch strukturell sehr ähnlichen, Moleküle $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$ gezeigt.

Tab. 6: Atomparameter des verkürzten Datensatzes mit $I > 3\sigma$
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern)

Atom	x/a	y/b	z/c
Molekül 1			
Mn	-0,1592(6)	0,6182(1)	0,0433(7)
C(1)	-0,3644(10)	0,5915(5)	-0,1897(11)
O(1)	-0,4747(9)	0,5679(4)	-0,3528(10)
C(2)	-0,1644(10)	0,6710(4)	-0,1425(11)
O(2)	-0,1652(9)	0,7079(3)	-0,2692(10)
C(3)	-0,3516(11)	0,6453(5)	0,1807(11)
O(3)	-0,4663(9)	0,6620(4)	0,2475(10)
C(4)	0,0343(9)	0,6573(4)	0,2941(10)
N	0,1471(9)	0,6807(3)	0,4392(10)
C(5)	0,2997(11)	0,7142(5)	0,6118(11)
C(6)	0,0750(11)	0,5707(6)	-0,0410(12)
C(7)	-0,0399(11)	0,5377(6)	0,0620(12)
C(8)	-0,0706(11)	0,5439(5)	0,2649(12)
Molekül 2			
Mn	0,1993(6)	0,8828(1)	-0,1643(7)
C(1)	0,3868(11)	0,9193(5)	0,0639(11)
O(1)	0,5535(9)	0,9269(4)	0,1906(10)
C(2)	0,3736(10)	0,8666(4)	-0,3022(11)
O(2)	0,4894(9)	0,8558(4)	-0,4056(10)
C(3)	0,2061(11)	0,8219(5)	0,0103(11)
O(3)	0,2064(10)	0,7847(4)	0,1267(11)
C(4)	-0,0045(11)	0,8479(5)	-0,4095(11)
N	-0,1099(10)	0,8253(4)	-0,5601(11)
C(5)	-0,2433(11)	0,7983(5)	-0,7749(11)
C(6)	0,0941(11)	0,9593(6)	-0,3718(12)
C(7)	0,0597(11)	0,9584(6)	-0,1374(12)
C(8)	-0,0641(11)	0,9167(6)	-0,0806(12)

Tab. 7: Anisotrope Temperaturfaktoren des verkürzten Datensatzes mit $I > 3\sigma$ (Standardabweichungen bezogen auf die letzten Dezimalen in Klammern). Der anisotrope Temperaturfaktor B wurde berechnet nach $B = \exp -2\pi^2/\lambda^2(a^{*2}U_{11}h^2 + \dots + 2a^*b^*U_{12}hk + \dots)$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Molekül 1						
Mn	0,0596(10)	0,0418(9)	0,0469(10)	-0,0036(9)	0,0130(9)	-0,0125(9)
C(1)	0,0451(13)	0,0409(13)	0,0464(13)	-0,0010(13)	0,0070(13)	-0,0037(13)
O(1)	0,0730(13)	0,0691(13)	0,0660(13)	-0,0045(13)	0,0078(13)	-0,0044(13)
C(2)	0,0450(13)	0,0402(13)	0,0398(13)	0,0005(13)	0,0064(13)	0,0009(13)
O(2)	0,0735(13)	0,0626(13)	0,0638(13)	0,0055(13)	0,0101(13)	-0,0085(13)
C(3)	0,0514(13)	0,0556(13)	0,0564(13)	-0,0047(13)	0,0185(13)	0,0022(13)
O(3)	0,0617(13)	0,0696(13)	0,0665(13)	0,0001(13)	0,0232(13)	0,0007(13)
C(4)	0,0194(12)	0,0237(13)	0,0263(13)	-0,0026(13)	0,0000(12)	0,0002(12)
N	0,0379(12)	0,0313(12)	0,0349(13)	-0,0035(12)	0,0069(12)	0,0062(12)
C(5)	0,0520(13)	0,0515(13)	0,0479(13)	-0,0006(13)	0,0105(13)	-0,0044(13)
C(6)	0,0673(13)	0,0660(13)	0,0738(13)	-0,0005(13)	0,0200(13)	0,0038(13)
C(7)	0,0739(13)	0,0733(13)	0,0804(13)	-0,0009(13)	0,0203(13)	0,0056(13)
C(8)	0,0706(13)	0,0623(13)	0,0676(13)	0,0061(13)	0,0103(13)	0,0017(13)
Molekül 2						
Mn	0,0341(8)	0,0552(10)	0,0391(9)	-0,0019(9)	0,0080(8)	0,0026(9)
C(1)	0,0693(13)	0,0647(13)	0,0670(13)	0,0023(13)	0,0163(13)	-0,0005(13)
O(1)	0,0777(13)	0,0776(13)	0,0739(13)	-0,0019(13)	0,0190(13)	-0,0041(13)
C(2)	0,0421(13)	0,0449(13)	0,0445(13)	-0,0018(13)	0,0137(13)	-0,0038(13)
O(2)	0,0623(12)	0,0674(13)	0,0685(13)	-0,0006(12)	0,0221(12)	0,0041(12)
C(3)	0,0581(13)	0,0572(13)	0,0590(13)	-0,0015(13)	0,0136(13)	-0,0002(13)
O(3)	0,0847(13)	0,0790(13)	0,0794(13)	0,0009(13)	0,0184(13)	-0,0092(13)
C(4)	0,0613(13)	0,0607(13)	0,0618(13)	-0,0021(13)	0,0155(13)	0,0026(13)
II	0,0615(13)	0,0636(13)	0,0645(13)	-0,0025(13)	0,0173(13)	0,0046(13)
C(5)	0,0540(13)	0,0538(13)	0,0559(13)	0,0013(13)	0,0120(13)	-0,0064(13)
C(6)	0,0771(13)	0,0694(13)	0,0744(13)	0,0035(13)	0,0161(13)	-0,0000(13)
C(7)	0,0786(13)	0,0745(13)	0,0764(13)	-0,0022(13)	0,0228(13)	0,0062(13)
C(8)	0,0594(13)	0,0608(13)	0,0686(13)	-0,0033(13)	0,0191(13)	0,0046(13)

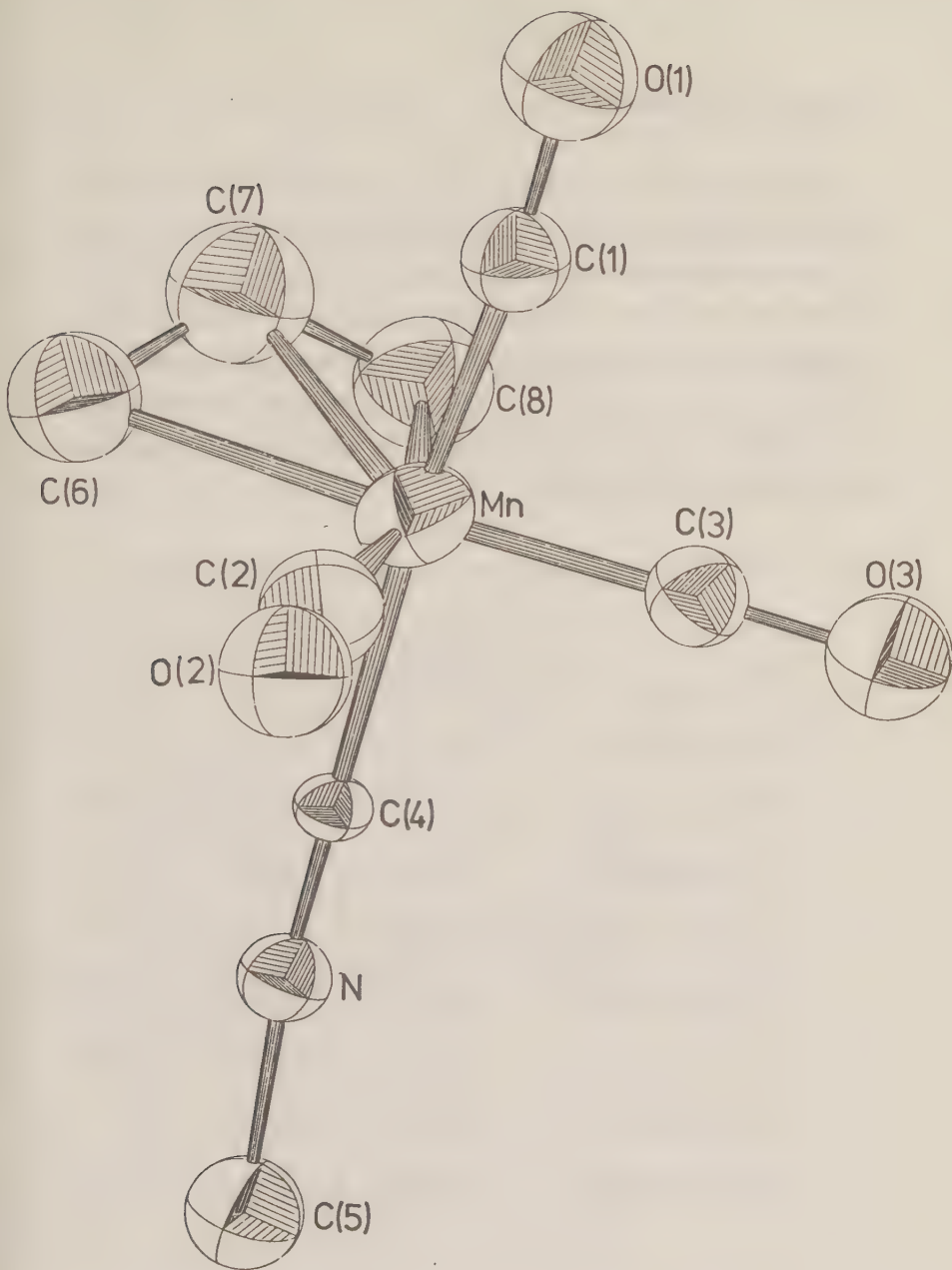


Abb. 2: ORTEP-Zeichnung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$ (Molekül 1)

Koordination des Mn-Atoms

Betrachtet man die Allylgruppe als einzähnigen Liganden, wie es auch in anderen allylsubstituierten Komplexen üblich ist, so ist das Manganatom in Form einer trigonalen Bipyramide fünffach koordiniert. Die beiden axialen Positionen werden vom Isonitril-liganden und einer Carbonylgruppe besetzt, die äquatorialen Positionen vom Allylliganden und den beiden anderen Carbonylgruppen. Tab. 8 zeigt eine Aufstellung der Bindungswinkel der am Zentralatom koordinierten Liganden.

Tab. 8: Wichtigste Bindungswinkel ($^{\circ}$) im $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$

	Molekül 1	Molekül 2
$\angle(\text{C}(1)\text{-Mn-C}(2))$	85,2(4)	89,8(4)
$\angle(\text{C}(1)\text{-Mn-C}(3))$	86,3(5)	94,7(4)
$\angle(\text{C}(1)\text{-Mn-C}(4))$	170,7(5)	177,0(5)
$\angle(\text{C}(1)\text{-Mn-C}(7))$	85,8(4)	77,1(4)
$\angle(\text{C}(2)\text{-Mn-C}(3))$	98,2(5)	100,9(5)
$\angle(\text{C}(2)\text{-Mn-C}(4))$	90,2(4)	91,4(4)
$\angle(\text{C}(2)\text{-Mn-C}(7))$	131,6(5)	130,9(5)
$\angle(\text{C}(3)\text{-Mn-C}(4))$	86,3(4)	87,7(4)
$\angle(\text{C}(3)\text{-Mn-C}(7))$	128,5(5)	126,9(5)
$\angle(\text{C}(4)\text{-Mn-C}(6))$	91,2(4)	83,9(4)
$\angle(\text{C}(4)\text{-Mn-C}(7))$	103,3(3)	100,1(4)
$\angle(\text{C}(4)\text{-Mn-C}(8))$	86,0(3)	80,8(4)

In einer idealen trigonalen Bipyramide betragen die Winkel zwischen den äquatorialen Liganden 120° . Der Winkel zwischen den äquatorialen Carbonylgruppen ist jedoch infolge des relativ großen Raumbedarfs des Allylliganden wesentlich kleiner (Molekül 1: $\angle(\text{C}(2)\text{-Mn-C}(3)) = 98,2^\circ$; Molekül 2: $\angle(\text{C}(2)\text{-Mn-C}(3)) = 100,9^\circ$).

Da der Allylligand, dem NO vergleichbar, als 3-Elektronendonator nur eine Koordinationsstelle besetzt, soll eine oktaedrische Koordination des Manganatoms mit einem zweizähligen Allylliganden hier nicht weiter zur Diskussion gestellt werden.

Der $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ -Ligand

Auch beim $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ zeigt sich die für alle η^3 -Allylkomplexe charakteristische Unsymmetrie der Bindung des Allylliganden an das Zentralatom. Die zentralen Kohlenstoffatome sind signifikant kürzer an das Metall gebunden (211,5 pm im Molekül 1 und 211,2 pm im Molekül 2) als die terminalen (219,7 pm und 220,6 pm im Molekül 1; 222,6 pm und 223,1 pm im Molekül 2). Der Bindungswinkel ($\angle(\text{C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8))$) innerhalb der Allylgruppe entspricht mit $128,2$ (bzw. $120,8^\circ$) einer sp^2 -Hybridisierung (Tab. 9)

Tab. 9: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) im $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ -Liganden

	Molekül 1	Molekül 2
d(Mn-C(6))	219,7(1)	222,6(1)
d(Mn-C(7))	211,5(1)	211,2(1)
d(Mn-C(8))	220,6(1)	223,1(1)
d(C(6)-C(7))	141,0(2)	148,5(1)
d(C(7)-C(8))	129,7(1)	144,4(2)
$\angle$ (C(6)-Mn-C(8))	67,1(4)	69,7(4)
$\angle$ (C(6)-Mn-C(7))	38,1(4)	39,9(3)
$\angle$ (C(7)-Mn-C(8))	34,9(3)	38,7(4)
$\angle$ (C(6)-C(7)-C(8))	128,2(1,1)	120,8(9)

Die durch den Allylliganden aufgespannte Ebene bildet mit der durch das Zentralatom und den beiden äquatorialen Carbonylgruppen erzeugten besten Ebene einen Winkel von $115,0^{\circ}$ im Molekül 1 (bzw. $113,8^{\circ}$ im Molekül 2), wobei das zentrale Kohlenstoffatom der Allylgruppe in Richtung der axialen Carbonylgruppe zeigt (Tab. 8, Abb. 2).

Vergleichend sei noch bemerkt, daß die Abstände der Kohlenstoffatome zum Zentralatom in olefinsubstituierten Komplexen um etwa 10 - 20 pm kürzer sind als in vergleichbaren Allylkomplexen, was sich auch in der relativ größeren Stabilität von olefin- gegenüber allylsubstituierten Komplexen zeigt ⁶⁴⁾.

Die Isonitrilgruppe

Der Isonitrilligand besetzt die axiale Position, die der Spitze des Allylliganden abgewandt ist. Ausgehend von bindungstheoretischen Überlegungen ist bei Isonitrilkomplexen generell eine lineare M-C-N-R-Anordnung zu erwarten, wie sie auch in beiden Molekülen weitgehend vorliegt ^{65,66}) (Tab. 10). Die Atomabstände innerhalb der Isonitrilgruppe stimmen gut mit denen im Komplex $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ (C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3) ⁶⁴) überein, der vor kurzem von Behrens und Mitarbeitern untersucht wurde.

Tab.10: Bindungswinkel ($^\circ$) und Abstände (pm) der Isonitrilgruppen

	Molekül 1	Molekül 2
$\angle(Mn-C(4)-N)$	179,2(7)	173,3(8)
$\angle(C(4)-N-C(5))$	174,7(8)	174,9(10)
$d(Mn-C(4))$	194,2(7)	191,3(7)
$d(C(4)-N)$	113,6(9)	112,2(11)
$d(N-C(5))$	148,9(10)	149,2(10)

Die Carbonylgruppen

Die Carbonylgruppen besetzen zwei äquatoriale und eine axiale Position der trigonalen Bipyramide. Bindungswinkel und Abstände sind aus Tab. 11 ersichtlich. Während die äquatorialen Carbonylgruppen eine nahezu lineare Mn-C-O-Anordnung zeigen, beobachtet man bei den axialen Carbonylgruppen eine Winkeldeformation.

Tab. 11: Bindungswinkel ($^{\circ}$) und Abstände (pm) der Carbonylgruppen

	Molekül 1	Molekül 2
$\angle(\text{Mn}-\text{C}(1)-\text{O}(1))$	168,1(8)	153,7(1,0)
$\angle(\text{Mn}-\text{C}(2)-\text{O}(2))$	179,0(6)	177,5(6)
$\angle(\text{Mn}-\text{C}(3)-\text{O}(3))$	176,1(9)	177,0(9)
$d(\text{Mn}-\text{C}(1))$	180,1(7)	181,8(9)
$d(\text{Mn}-\text{C}(2))$	168,4(10)	172,2(9)
$d(\text{Mn}-\text{C}(3))$	190,6(10)	179,5(11)
$d(\text{C}(1)-\text{O}(1))$	119,2(10)	121,0(9)
$d(\text{C}(2)-\text{O}(2))$	116,6(12)	119,3(11)
$d(\text{C}(3)-\text{O}(3))$	108,5(12)	113,5(15)

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, weisen innerhalb des Gitters jeweils die axialen Carbonylgruppen in Richtung des Allylliganden eines benachbarten Moleküls. Aufgrund von Abstandsberechnungen und insbesondere aus IR-spektroskopischen Daten (Seite 28) können zwischen den axialen Carbonylgruppen und den Allylliganden intermolekulare Wechselwirkungen vermutet werden ($d(\text{O}(1)-\text{C}(8)) = 345,4 \text{ pm}$).

Packung der Moleküle

Die Reihe der Abstände der zentralen Mn-Atome von den Zentren ihrer umgebenden Nachbarmoleküle läßt auf einen schichtenartigen Aufbau der Verbindung schließen. Die nächsten Nachbarn liegen in

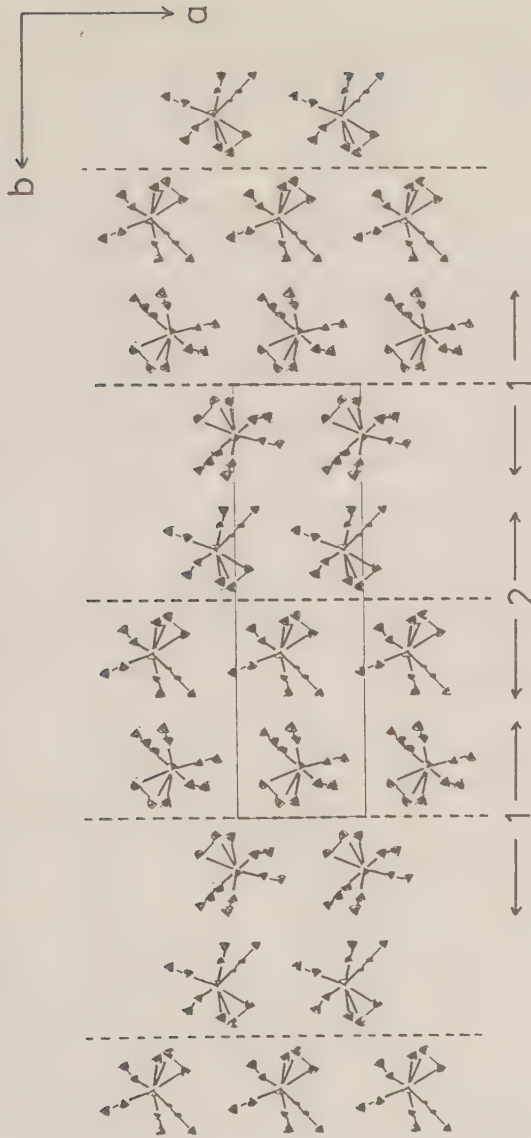
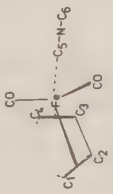
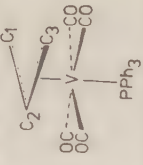


Abb. 3: Projektion der Kristallstruktur auf die a-b Ebene

der Entfernung einer Einheitstranslation parallel zur c-Achse in 592,5 pm und damit in der Richtung des ausgeprägtesten Kristallwachstums. Die Gleitspiegelebene a erzeugt in der ab-Ebene im Abstand 679 bzw. 708 pm vier nächste Nachbarn. Diese Anordnung gilt für beide kristallographischen Spezies. Wie aus der Projektion auf (001) in Abb. 3 zu ersehen ist, werden auf diese Weise zwei unterschiedliche Doppelschichten in der Folge 1 2 1 2 gebildet. Innerhalb einer Doppelschicht zeigen jeweils die axialen Carbonylgruppen eines Moleküls in Richtung einer Allylgruppe eines Nachbarmoleküls. Die makroskopischen Kristallschuppen werden entsprechend diesem Aufbau parallel (010) gefunden und erklären die anfänglich beschriebenen Reflexanomalien.

In Tab. 12 werden schließlich die Ergebnisse der Röntgenstruktur von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$ anderen, ähnlichen Verbindungen gegenübergestellt.

Tab. 12: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNMe}$ (64), $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co(CO)}_3$ (55) und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{V(CO)}_4(\text{PPh}_3)$ (56)

Bindungen und Winkel	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNMe}$	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co(CO)}_3$	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{V(CO)}_4(\text{PPh}_3)$
				
	Molekül 1/Molekül 2			
d(C(1)-M)	219,7	222,6		235,0
d(C(2)-M)	211,5	211,2		222,3
d(C(3)-M)	220,6	223,1		234,9
d(C(4)-M)	-	-		-
d(C(1)-C(2))	141,0	148,5		141,3
d(C(2)-C(3))	129,7	144,4		142,9
d(C(1)-C(2)-C(3))	128,2	120,8		121,7
d(M-C(5))	194,2	191,3		-
d(C(5)-N)	113,6	112,2		-
d(N-C(6))	148,9	149,2		-
d(M-C(5)-N)	179,2	173,3		-
d(C(5)-N-C(6))	174,7	174,9		-

2. Diskussion der IR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}$
 $\text{M(CO)}_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$
 Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$)

Für die Komplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$,
 $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für
 $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) kann man
 unter der Voraussetzung, daß der Allylligand nur eine Koordina-
 tionsstelle besetzt, die Struktur einer quadratischen Pyramide
 oder einer trigonalen Bipyramide annehmen (Abb. 1).

Bei den in der Literatur ^{40,60)} angegebenen IR-Spektren der
 beiden Tetracarbonylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) wird zwar
 die Struktur einer quadratischen Pyramide diskutiert, jedoch an-
 dererseits auf eine Symmetrierniedrigung von C_{4v} nach C_s hin-
 gewiesen. Nachdem die Röntgenstruktur am $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$ eine
 trigonal bipyramidale Ligandenanordnung ergeben hat, sollen im
 folgenden die IR-Spektren der Tetracarbonylkomplexe einer erneu-
 ten Interpretation unterzogen werden und dabei die bisher noch
 nicht beschriebenen IR-Daten von $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_4$ mit einbezogen
 werden (Tab. 13).

Bei den $\eta^3\text{-Allyl-tetracarbonylkomplexen}$ des Mangans und Rhe-
 niums sind für den Fall der quadratischen Pyramide (C_{4v}) drei
 Schwingungsbanden ($\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{E}$), bei einer trigonal bipyramida-

Tab. 13: Charakteristische Banden in den IR-Schwingungsspektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) in cm^{-1}

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$	Film	2066 st, 1965 sst, b	1501 s
	Lsg./n-Hexan	2064 s, 1992 sst, 1975 sst, 1962 sst	--
	Lsg./CS ₂ 60)	2068 s, 1989 sst, 1974 sst, 1958 st	--
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$	Film	2064 st, 1963 sst, b	1493 s
	Lsg./n-Hexan	2068 s, 1991 sst, 1973 sst, 1960 sst	--
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$	Film	2082 st, 1962 sst, b	1498 s
	Lsg./n-Hexan	2083 s, 1992 sst, 1978 sst, 1958 sst	--
	fest/KBr 40)	2094 s, 1994 sst, 1980 sst, 1959 sst	--
	Film	2080 st, 1960 sst, b	1482 s
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$	Lsg./n-Hexan	2082 s, 1992 sst, 1974 sst, 1957 sst	--

len Ligandenanordnung (C_{2v}) vier Banden ($2A_1 + B_1 + B_2$) zu erwarten. Da in den Lösungsspektren (n-Hexan) jeweils vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auftreten (Tab. 13) muß - im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben ^{40,60}) - eine trigonal bipyramidale Struktur der $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ -Komplexe angenommen werden, was in voller Übereinstimmung mit der am $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse steht. Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung der π -gebundenen Allylliganden ist in den Filmspektren bei ca. 1500 cm^{-1} zu beobachten (Tab. 13), woraus eine η^1 -Koordination der Allylliganden ausgeschlossen werden kann, da die Absorption für unkoordinierte Doppelbindungen bei ca. 1600 cm^{-1} auftritt ⁶⁷).

Die kurzwelligen Festkörper-IR-Spektren der Komplexe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) zeigen vier charakteristische Banden im Bereich von $2220 - 1798\text{ cm}^{-1}$, wobei jeweils die kürzerwellige Bande der $\nu(\text{CN})$ -, die übrigen den $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind (Tab. 14 und 15). Damit besitzen sowohl die vier Anionen als auch die entsprechenden neutralen Methylisonitrilkomplexe C_s -Symmetrie ($2A' + A''$).

Bei den stannylierten Verbindungen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) findet man dagegen nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden. Darüberhinaus zeigt die $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung gegenüber den methylierten Komplexen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ eine langwellige Verschiebung um ca. 85 cm^{-1} . Dies ist auf eine deutliche Schwächung der

Tab. 14: Charakteristische Banden in den IR-Schwingungsspektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$
 $(\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl} \text{ f\"ur } \text{R} = \text{H}; \text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl} \text{ f\"ur } \text{R} = \text{Me}; \text{M} = \text{Mn, Re}) \text{ in cm}^{-1}$

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	fest/KBr Lsg./THF	2102 m 2098 m	1988 sst, 1915 sst, 1808 sst 1983 st, 1890 sst	1505 s --
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	fest/KBr Lsg./THF	2098 m 2097 m	1982 sst, 1910 sst, 1809 sst 1983 sst, 1882 sst	1502 s --
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	fest/KBr Lsg./THF	2118 st 2123 s	1993 sst, 1900 sst, 1798 sst 1993 sst, 1891 sst	1490 s --
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	fest/KBr Lsg./THF	2120 st 2124 s	1994 sst, 1905 sst, 1835 sst 1995 sst, 1891 sst	1494 s --

Tab. 15: Charakteristische Banden in den IR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$
 CNSnMe_3 (C_3H_5 = Allyl für R = H; C_4H_7 = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) in cm^{-1}

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	fest/KBr Lsg./ CH_2Cl_2	2188 m 2185 m	1998 sst, 1910 sst, 1880 Sch 2006 sst, 1921 sst	1495 s --
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	fest/KBr Lsg./ CH_2Cl_2	2198 m 2184 m	2004 sst, 1913 sst, 1883 sst 2003 sst, 1920 sst	1493 s --
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	fest/KBr Lsg./ CH_2Cl_2	2220 m 2215 m	2005 sst, 1936 sst, 1888 sst 2018 sst, 1925 sst	1493 s --
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	fest/KBr Lsg./ CH_2Cl_2	2208 m 2204 m	1999 sst, 1918 sst, 1890 sst 2010 sst, 1917 sst	1485 s --
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	fest/KBr Lsg./ CH_2Cl_2	2104 m 2085 m	1993 sst, 1905 sst 1993 sst, 1911 sst	1498 s --
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	fest/KBr Lsg./ CH_2Cl_2	2128 m 2114 m	1995 sst, 1920 sst 2000 sst, 1912 sst	1491 s --

CN-Bindung infolge der möglichen $d\pi - p\pi$ Wechselwirkung der SnMe_3 -Gruppen mit dem Stickstoff des Isonitrilliganden zurückzuführen. Weiterhin tritt in allen Festkörperspektren die charakteristische, schwache $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption bei ca. 1500 cm^{-1} des Υ -gebundenen Allylsystems auf (Tab. 14 und 15).

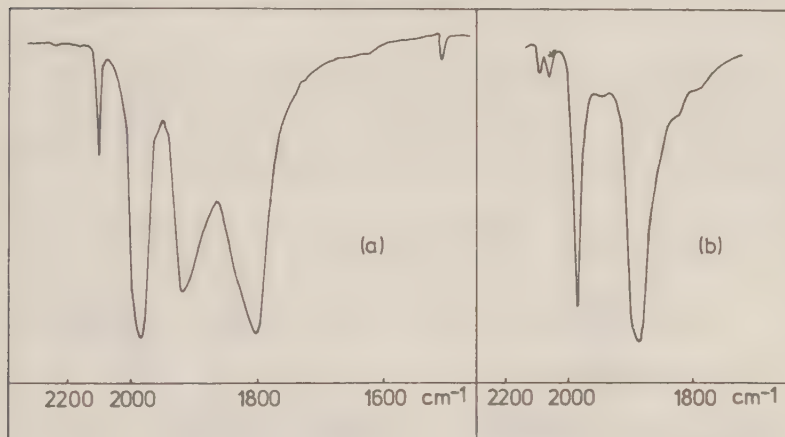


Abb. 4: IR-Spektrum von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$; (a): fest/KBr, (b): Lsg./ CH_3CN (* = Lösungsmittel)

Sowohl in den Lösungsspektren der Anionen $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ als auch in denen der neutralen Isonitrilkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ beobachtet man neben einer $\nu(\text{CN})$ -Bande nur noch zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen. Hierbei ist anzunehmen, daß die A' - und die A'' -Schwingung die gleiche Frequenzlage ein-

nehmen (Tab. 14 und 15; Abb. 4).

Die IR-Spektren charakterisieren die neuen Komplexe damit eindeutig als Monocyano-tricarbonylmetallate bzw. Tricarbo-nyl-isonitril-Komplexe mit η^3 -gebundenen Allylgruppen bei einer trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung.

Vergleicht man die IR-Festkörperspektren der Komplexe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$), so zeigt sich eine extrem langwellige Verschiebung

Tab. 16: Verschiebung einer A'-Carbonylschwingungsbande in den Festkörper- bzw. Lösungsspektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) in cm^{-1}

Verbindung	Lage der A'-Schwingung		$\Delta \nu$ cm^{-1}
	fest/KBr	Lsg./ THF CH_2Cl_2	
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	1808	1890	82
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	1880	1921	41
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	1905	1911	6
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	1798	1891	93
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	1888	1925	37
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	1920	1912	8

einer A'-Carbonylschwingung. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß diese langwellige Verschiebung in der Reihe $\text{Na}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}) > \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe} > \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ stark abnimmt und im Falle der stannylierten Komplexe bereits mit der A"-Schwingungsbande zusammenfällt (Tab. 14, 15 und 16).

Dies kann wie die Röntgenstrukturanalyse am Komplex $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ (Abb. 3 und 5) vermuten läßt, entweder mit der abstoßenden Wechselwirkung der Elektronendichten des π -Allylsystems und dem "lone pair" des Sauerstoffatoms der axialen Carbonylgruppe eines Nachbarmoleküls oder mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CO- und Allylligand erklärt werden. Dies scheint

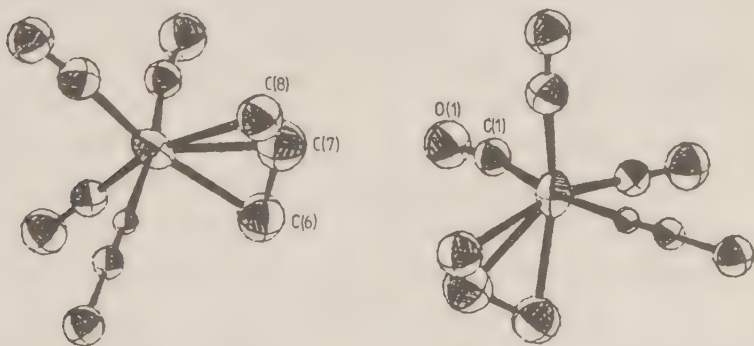


Abb. 5: Ausschnitt aus der Packung der Moleküle im Kristallgitter des Komplexes $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$, der die Lage der axialen CO-Gruppe zum Allylliganden eines Nachbarmoleküls zeigt (Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 3)

deshalb sinnvoll, da der kürzeste Abstand zwischen dem O(8)-Kohlenstoffatom der Allylgruppe und dem O(1)-Sauerstoffatom der axialen Carbonylgruppe mit 345,4 pm noch in einem Bereich liegt, für den man durchaus solche Wechselwirkungen diskutieren kann (Abb. 5).

Durch eine Auflockerung der Packungsdichte infolge des zunehmend voluminösen Isonitrilliganden in der Reihe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}] < \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe} < \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{K}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ werden die Abstände zwischen den beiden benachbarten Molekülen zwangsläufig vergrößert und eine Abnahme der Wechselwirkung beobachtet. In Lösung ist durch die Aufhebung des Gitterverbandes diese Wechselwirkung nicht mehr vorhanden, sodaß in den IR-Lösungsspektren die A'- und A"-Schwingung erwartungsgemäß sich nur noch wenig unterscheiden (Tab. 14 und 15).

3. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$
 $(\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl für R = H; C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl für R = Me;}$
 $\text{M = Mn, Re})$

Den ^{13}C -NMR-Spektren der Allylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl für R = H; C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re}$) sind zunächst die Resonanzsignale des Allyl- bzw. des 2-Methylallylliganden gemeinsam, die in allen Fällen als intensive scharfe Linien zu beobachten sind (Tab. 17, 18 und 19; Abb. 6 und 7). Die chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome sowie die (CH)-Kopplungskonstanten (Tab. 17, 18 und 19) zeigen eindeutig, daß in allen Verbindungen die Allylliganden trihapto an das Metall gebunden sind. Die Zuordnung der einzelnen Signale kann mit Hilfe der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren getroffen werden, wobei stets das innere C-Atom (C2) der Allylliganden bei tieferem Feld erscheint als die terminalen C-Atome. Bemerkenswert ist ferner die Tieffeldverschiebung des Methylsignals in den 2-Methylallylverbindungen, die im Falle des Rheniums besonders ausgeprägt ist und die eine Einbeziehung der Methylgruppe in die Wechselwirkung des Metalls mit dem π -System des Allylliganden im Sinne einer Trimethylenmethanstruktur vermuten läßt⁶⁸⁾.

Tab. 17: ^{13}C -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{RW}(\text{CO})_4$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$); Lösung in Dg-Toluol; Chemische Verschiebung in ppm (δ)
rel. TMS; ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in Klammern

Allylligand	Komplex	CO äq.	CO ax.	C2	C1/3	C4	T(K)
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$	230,4 (breit)		93,0 (D, 158)	42,5 (T, 156)	--	298
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ ⁷²⁾	225,1 219,7 218,8 222,6 216,4 215,6		92,6 93,8 (D, 157)	42,5 43,2 (T, 161)	--	238 178
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$	190,6 188,1		97,4 (D, 156)	33,4 (T, 161)	--	298
	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$	219,0 (breit)		111,2	43,8	25,9	298
		218,3 214,6 213,2		111,4 (S)	44,1 (T, 159)	26,1 (Q, 147)	236
	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$	190,3 189,7 187,7 191,0 190,3 187,7		116,4 118,2 (S)	50,9	35,5 38,4 (Q, 146)	298 250

Tab. 18: ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$); Lösung in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_8\text{-THF}$; Chemische Verschiebung in ppm (δ) rel. TMS; ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in Klammern.

Allylligand	Komplex	CO äq.	CO ax.	CN	C2	C1/3	C4	T(K)
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	228,8	222,6	160,2	94,6	45,1	--	250
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	199,1	195,5	140,8	100,6 (D, 153)	37,2 (T, 155)	--	298
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	198,6	194,8	139,2	99,9	36,0	--	233
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	230,8	224,9	162,0	108,3 (S)	45,4 (T, 158)	28,7 (Q, 146)	298
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]^*$	228,2	222,2	162,8	110,7	47,3	28,3	242
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]^*$	197,5	195,7	137,1	117,0 (S)	51,4 (T, 152)	30,4 (Q, 145)	298

* in $\text{D}_6\text{-DMSO}$

Tab. 19: ^{13}C -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$); Lösung in $\text{D}_8\text{-Toluol}$; Chemische Verschiebung in ppm (δ) rel. TMS; ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in Klammern

Allylligand	Komplex	CO äq.	CO ax.	CN	C2	C1/3	C4	NMe/ NSnMe ₃	T (K)
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	220,4 (breit)		164,5	94,3 (D, 162)	43,7 (T, 159)	--	28,9 (Q, 167)	298
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	225,0	220,4	161,6	94,1	44,0	--	27,9	223
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	194,7	191,8	137,5	97,4 (D, 162)	34,3 (T, 159)	--	27,2 (Q, 162)	298
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	195,3	191,8	135,8	98,5	34,7	--	27,4	234
	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	196,3	192,6	158,2	97,5	35,6	--	-3,6	235
	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	223,6 (breit)		164,3	111,1 (S)	45,7 (T, 153)	27,6 (Q, 147)	27,7 (Q, 158)	298
	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	225,0	220,6	162,5	111,0	45,8	27,9	28,1	237
		194,7	193,1	136,6	119,1	40,5	30,9	28,2	298

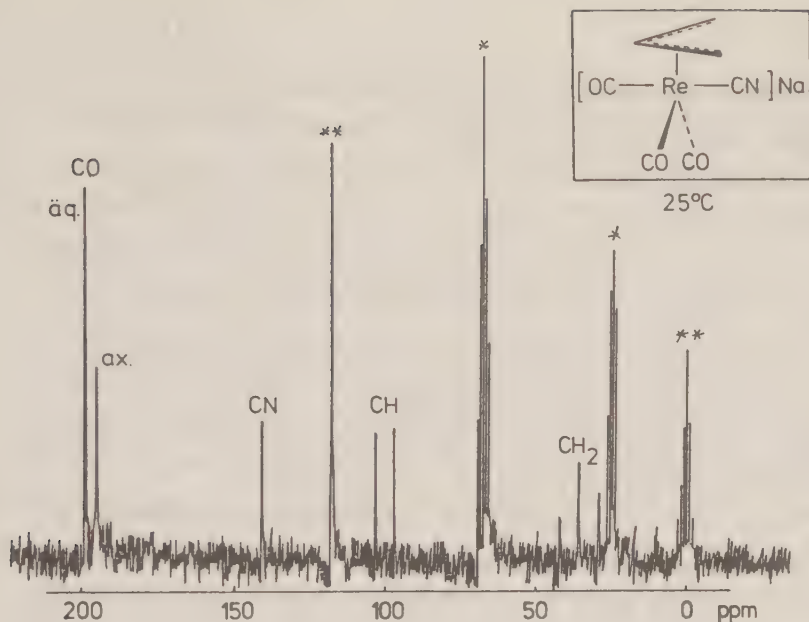


Abb. 6: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$ bei Raumtemperatur in $\text{D}_8\text{-THF}^*/\text{CD}_3\text{CN}^{**}$ (^1H nicht entkoppelt)

Während die Linienbreiten und Intensitäten der Allylsignale in den genannten Komplexen unabhängig vom Zentralmetall und der Temperatur sind, treten bei den Signalen für die Metallcarbonyl- bzw. Metallcyanocarbonyl- und Isonitrilfragmente erhebliche Unterschiede auf.

Zunächst unterscheiden sich die Raumtemperaturspektren der Mangan- von denjenigen der analogen Rheniumkomplexe durch eine extrem hohe Linienbreite der CO- bzw. CN-Signale. Das große Quadrupolmoment des ^{55}Mn -Kerns ($J = 5/2$; $Q = 0,55 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$) läßt infolge Kopplung der Quadrupolkerne mit den direkt gebundenen C-Atomen eine hohe Linienbreite für die ^{13}CO - und ^{13}CN -Signale plausibel erscheinen, da diese wesentlich kürzere Metall-Kohlenstoffabstände aufweisen als die allylischen C-Atome. Demnach sollten bei den Rheniumkomplexen ähnlich breite Linien beobachtet werden, da ^{185}Re ($J = 5/2$; $Q = 2,6 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$) und ^{187}Re ($J = 5/2$; $Q = 2,8 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$) noch wesentlich höhere Quadrupolmomente besitzen. Nachdem die Halbwertsbreite von Signalen jedoch in einem nicht unerheblichem Maße vom elektrischen Feldgradienten am Kernort abhängt, der mit zunehmendem Abstand des Metallatoms zum gemessenen Kohlenstoffatom abnimmt, ist es nicht verwunderlich, daß die ^{13}C -NMR-Spektren bei den Rheniumkomplexen bis ca. 50°C gut aufgelöst sind, während sich bei den entsprechenden Manganverbindungen bereits oberhalb -20°C eine erhebliche Linienverbreiterung, insbesondere der Carbonylgruppen, bemerkbar macht (69-71).

Wie aus den Tab. 17, 18 und 19 hervorgeht, zeigen deshalb die Mangankomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CN}^-, \text{CNMe}, \text{CNSnMe}_3$) bei Raumtemperatur nur jeweils ein sehr breites Signal für alle CO-Liganden. Nur im Falle des $[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ -Anions beobachtet man bereits bei Raumtemperatur zwei Resonanzsignale für die drei

Carbonylgruppen.

Für genauere Aussagen über die Struktur dieser Komplexe in Lösung eignen sich daher speziell die Rheniumverbindungen sowie die Tieftemperaturspektren der Mangan- und Rheniumkomplexe. Während im Raumtemperaturspektrum von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$ zwei CO-Signale zu beobachten sind, treten bei der 2-Methylallylverbindung $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$ bereits drei Resonanzlinien auf, wie sie sonst nur in den Tieftemperaturspektren sämtlicher Tetracarbonylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ des Mangans ⁷²⁾ und Rheniums gefunden werden (Tab. 17, 18 und 19). Das Intensitätsverhältnis dieser drei CO-Resonanzsignale ist in den limitierten Spektren stets 2 : 1 : 1, womit als einzige aller möglichen Ligandenanordnungen eine trigonal-bipyramidale Struktur in Frage kommt. Hierbei ergeben die beiden CO-Liganden in den magnetisch äquivalenten äquatorialen Positionen zusammen ein Signal, das nach tiefem Feld verschoben ist, während die beiden axial stehenden CO-Gruppen infolge der magnetischen Anisotropie der Allylsysteme je ein Resonanzsignal hervorrufen (Abb. 7). Die Temperaturabhängigkeit der CO-Signale zeigt darüberhinaus den fluktuierenden Charakter dieser Tetracarbonylkomplexe in Lösung.

Bei den anionischen Cyano-Komplexen $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ sowie den Isonitrilderivaten $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}$ SnMe_3 (M = Mn, Re) kann ebenfalls von einer trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung in Lösung ausgegangen werden, wie sie

auch durch die Röntgenstrukturanalyse am $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$ im Festzustand bestätigt wird. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen geht nun eindeutig hervor, daß der CN-Rest bzw. der Isonitrilligand in Lösung stets eine axiale Position besetzt. Sowohl bei tiefen Temperaturen als auch teilweise bei Raumtemperatur beobachtet man nämlich für die drei Carbonylgruppen jeweils zwei Signale im Verhältnis 2 : 1, wobei das intensitätsschwächere stets bei höherem Feld auftritt und damit dem axial stehenden CO-Liganden zugeordnet werden kann (Tab. 17, 18 und 19; Abb. 6). Bei äquatorial stehenden CN^- - bzw. CNMe - oder CNSnMe_3 -Liganden wären in den limitierten Spektren drei CO-Signale im Verhältnis 1 : 1 : 1 zu erwarten.

Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -N-Resonanzsignale für die CNMe - und CNSnMe_3 -Liganden zeigen eindeutig, daß in diesen Komplexen M-C-N-Me bzw. M-C-N-SnMe_3 Verknüpfungen vorliegen. Dabei ist einmal die Hochfeldverschiebung aller ^{13}C -Signale bei den Rheniumkomplexen um 20 -30 ppm gegenüber den analogen Mangan-komplexen und andererseits der elektronenziehende Einfluß des SnMe_3 -Restes bemerkenswert (Tab. 17, 18 und 19).

Über das dynamische Verhalten von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{CNSnMe}_3$ kann im Gegensatz zu den Allyltetracarbonylkomplexen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) nur schwer eine Aussage getroffen werden. So deuten speziell die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen entsprechender

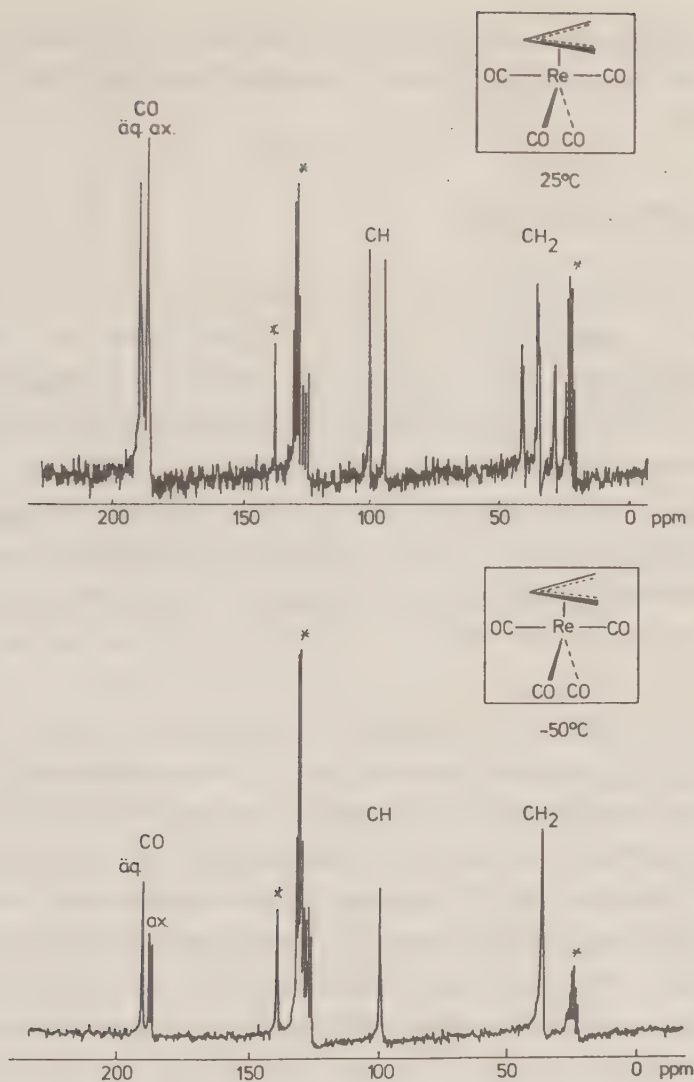


Abb. 7: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_4$ in $\text{D}_8\text{-Toluol}^*$ bei 25°C (^1H nicht entkoppelt) bzw. -50°C (^1H entkoppelt)

C-Atome zwischen den Raumtemperatur- und den Tieftemperaturspektren auf ein fluktuierendes Verhalten dieser Komplexe in Lösung hin.

Dynamisches Verhalten

Aufgrund der IR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R M}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) konnte in Lösung stets die gleiche Ligandenanordnung um das Zentralmetall nachgewiesen werden, die sich unter der Voraussetzung, daß die Allylsysteme formal eine Koordinationsstelle besetzen, mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur beschreiben läßt. Demzufolge muß für diese Komplexe auch das gleiche dynamische Verhalten diskutiert werden.

Da die vier CO-Liganden des $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe}(\text{CO})_4$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$) im gemittelten ^{13}C -Spektrum zwei Resonanzsignale ergeben, und außerdem in den übrigen Komplexen für die drei CO-Gruppen jeweils zwei CO-Signale auftreten, kann ein CO-scrambling ausgeschlossen werden. Das dynamische Verhalten kann somit am besten durch eine einfache Rotation des Allylsystems bei starrem $\text{M}(\text{CO})_4$ - bzw. $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ -Fragment ($\text{L} = \text{CO, CN}^-, \text{CNMe, CNSnMe}_3$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) beschrieben werden (Abb. 8).

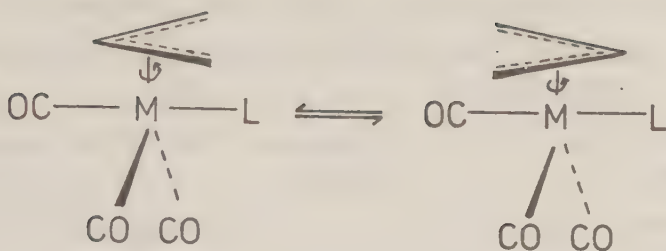


Abb. 8: Dynamisches Verhalten der Komplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CN}^-, \text{CNMe}, \text{CNSnMe}_3$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) in Lösung

Dies steht in Übereinstimmung mit anderen allylsubstituierten Komplexen, deren dynamisches Verhalten ebenfalls ausschließlich durch eine Rotation des π -Allylsystems charakterisiert ist ⁷³⁻⁸²).

Die Aktivierungsenergie für diese Rotation kann in den Tetracarbonylkomplexen des Rheniums näherungsweise auf der Basis der Koaleszenztemperaturen für die CO-Signale der axialen CO-Gruppen berechnet werden ⁸³). Wie aus Tab. 20 ersichtlich, ergeben sich dabei sehr große $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte von 61,5 KJ/mol im Falle des $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_4$ und >69,5 KJ/mol beim $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_4$. Stellt man diese Rotationsbarrieren denen in anderen allylsubstituierten Komplexen gegenüber, so zeigt sich, daß die Rotation weniger durch das Metallfragment als durch die Elektronenstruktur des π -Allylliganden beeinflusst wird. Wie aus Tab. 20 weiter hervorgeht, sind die Allylkomplexe in ihrem dynamischen Verhalten auch weniger

Tab. 20: Aktivierungsparameter für die Rotation η -gebundener Liganden in trigonal-bipyramidal- und oktaedrisch koordinierten Komplexen

η -Ligand	Komplex	$\Delta G_C^\ddagger$ KJ/mol	T_C (K)
η^3 -Allyl	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$	61,5	288
η^3 -Allyl	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2 \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ⁸²⁾	51,5	283
η^3 -Allyl	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁷⁴⁾	--	>298
η^3 -2-Methylallyl	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$	>69,5	>323
η^3 -2-Methylallyl	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2 \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ⁸²⁾	70,3	328
η^4 -Trimethylenmethan	$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_5(\text{CH}_3\text{CO})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁶⁸⁾	75,4	332
η^2 -Äthylen	$\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO}) \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ⁸⁴⁾	47,7	-
η^4 -Butadien	$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_4$ ⁸⁵⁾	44,0	-
η^6 -Cycloheptatrien	$\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ ⁸⁶⁾	47,3	-

mit den Diensystemen als vielmehr mit den Trimethylenmethan-
komplexen vergleichbar, was insbesondere am $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$ deutlich wird.
Stellt man das 2-Methylallylsystem dem Trimethylenmethangerüst
gegenüber ⁶⁸⁾, so ist aufgrund der Geometrie und der beobachteten
Tiefeldverschiebung des Methylsignals (Tab. 17, 18 und 19), ne-
ben einer zusätzlichen sterischen Hinderung durch den Methyl-
liganden in 2-Stellung, auch eine elektronische Wechselwirkung zu dis-
kutieren, wodurch die hohe Rotationsbarriere dieser Komplexe ver-
ständlich wird.

Es sei noch erwähnt, daß Oudemans und Sorensen ⁷²⁾ das dynamische Verhalten von allylMn(CO)_4 -Komplexen bereits untersucht haben. Allerdings erklären diese Autoren das dynamische Verhalten mit einer Berry ⁸⁷⁾ bzw. Turnstile-Pseudorotation ⁸⁸⁾ aller Liganden des gesamten Moleküls. Weiterhin wurde von Albright et al. ⁸⁹⁾ für eine Pseudorotation in diesen Komplexen aufgrund von MO-Berechnungen eine Aktivierungsenergie von nur 25 KJ/mol berechnet.

4. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$)

Den ^1H -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$ und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$ sind jeweils drei isolierte Signalgruppen des η^3 -Allylliganden gemeinsam (Tab. 21; Abb. 10). Bei den entsprechenden Isonitrilderivaten $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) tritt noch ein weiteres Singulett für die Protonen der Methylgruppen auf (Tab. 21). Da bei der Reaktion der Tetracarbonylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$ mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid neben der Überführung einer CO- in eine CN^- -Gruppe auch ein nucleophiler Angriff der Base am Allylsystem denkbar wäre, ist eine genauere Analyse der Signale der Allylsysteme unerlässlich.

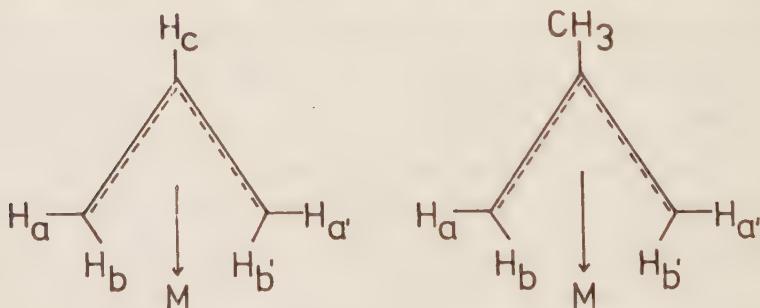


Abb. 9: Bezeichnung der Protonen in den Allylsystemen $\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl und $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$

Tab. 21: $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzfrequenzen von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) in ppm (δ) rel. TMS (Kopplungskonstanten $J_{\text{H}_a\text{H}_c}$, $J_{\text{H}_a\text{H}_b}$, $J_{\text{H}_b\text{H}_c}$, $J_{\text{H}_b\text{H}_c}$ (Hz) in Klammern); Lösung in $\text{D}_6\text{-Aceton}$ (bzw. * in CDCl_3).

Verbindung	H_c	$\text{H}_{a,a'}$	$\text{H}_{b,b'}$	-Me	NMe/SnMe_3
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$	4,95(m, 1H)	2,80(d, 2H; 7,5)	1,80(d, 2H; 11,2)	--	--
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	4,43(m, 1H)	2,40(d, 2H; 7,5)	1,75(d, 2H; 12,8)	--	--
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	4,77(m, 1H)	2,54(d, 2H; 7,5)	1,61(d, 2H; 12,0)	--	3,13(s, 3H)
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3^*$	4,73(m, 1H)	2,51(d, 2H; 7,5)	1,39(d, 2H; 12,8)	--	0,43(s, 9H)
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$	5,05(m, 1H)	2,99(d, 2H; 7,5)	2,00(d, 2H; 11,7)	--	--
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	4,72(m, 1H)	2,65(d, 2H; 7,5)	1,83(d, 2H; 12,8)	--	--
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	4,82(m, 1H)	2,70(d, 2H; 7,5)	1,69(d, 2H; 12,8)	--	3,33(s, 3H)
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3^*$	4,78(m, 1H)	2,67(d, 2H; 7,5)	1,47(d, 2H; 11,9)	--	0,45(s, 9H)
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$	--	2,75(s, 2H)	1,88(s, 2H)	1,95(s, 3H)	--
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	--	2,38(s, 2H)	1,75(s, 2H)	1,70(s, 3H)	--
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	--	2,56(s, 2H)	1,57(s, 2H)	1,85(s, 3H)	3,44(s, 3H)
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$	--	2,93(s, 2H)	2,52(s, 2H)	2,20(s, 3H)	--
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	--	2,65(s, 2H)	2,38(s, 2H)	2,08(s, 3H)	--
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	--	2,70(s, 2H)	1,80(s, 2H)	2,35(s, 3H)	3,58(s, 3H)

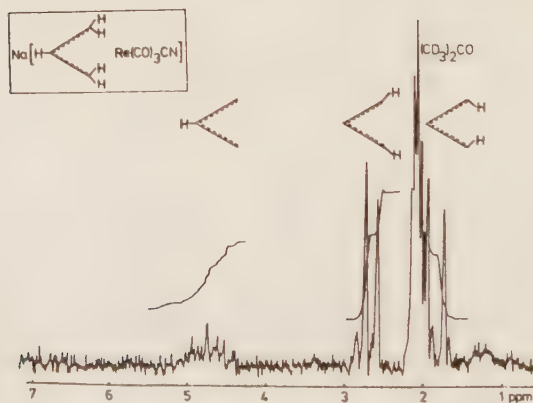
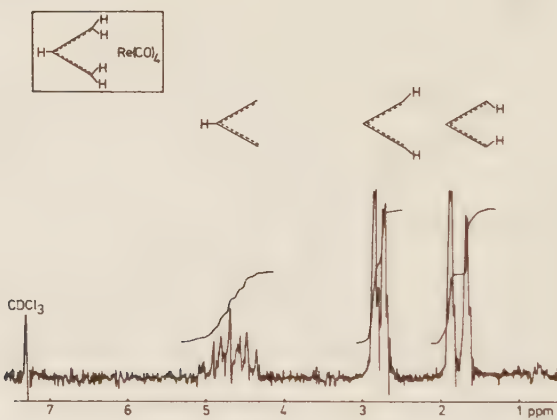
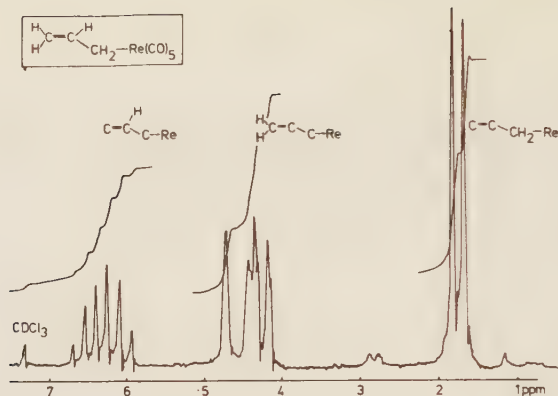


Abb. 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_5$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_4$ in CDCl_3 , bzw. von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{CN}]$ in $\text{D}_6\text{-Aceton}$

In den Spektren der η -Allylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) beobachtet man für das Proton H_c ein komplexes symmetrisches Multiplett infolge der Kopplung mit den Protonen $\text{H}_{a,a'}$ und $\text{H}_{b,b'}$ (Abb. 9). Die bezüglich H_c cis-ständigen Protonen $\text{H}_{a,a'}$ sowie die trans-ständigen Protonen $\text{H}_{b,b'}$ ergeben jeweils in erster Näherung ein Dublett ($J_{\text{H}_a\text{H}_c} = J_{\text{H}_{a'},\text{H}_c} = 7,5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = J_{\text{H}_{b'},\text{H}_c} \approx 11 - 12 \text{ Hz}$), das infolge der geminalen Kopplungen weiter aufgespalten ist. Eine Zuordnung dieser beiden Dubletts ist insofern möglich, als die trans-ständigen Protonen im allgemeinen eine höhere Kopplungskonstante als die cis-ständigen Wasserstoffe besitzen.

Die Spektren der 2-Methylallylkomplexe $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) unterscheiden sich lediglich von denen der Allyl-carbonylkomplexe durch das Fehlen des Multipletts für das Proton H_c . Dafür tritt ein scharfes Singulett der CH_3 -Gruppe zwischen 2,20 - 1,70 ppm auf, wobei die Protonen $\text{H}_{a,a'}$ und $\text{H}_{b,b'}$ infolge der fehlenden vicinalen Kopplung jeweils ein Singulett ergeben (Tab. 21).

Der eindeutige Nachweis, daß in allen Fällen eine trihapto-Koordination der Allylliganden vorliegt, läßt sich am besten durch einen Vergleich der Spektren mit denen der entsprechenden monohapto-Allylkomplexe erbringen. In Tab. 22 sind die ^1H -NMR-Spektren von $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_5$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2$ -

Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) aufgeführt ^{36,40}). Im Falle der C_3H_5 -Komplexe ist das Multiplett des zum Metallatom β -ständigen Protons für den ζ -gebundenen Allylliganden charakteristisch. Bei den C_4H_7 -Komplexen kann die ζ -Koordination dagegen eindeutig durch ein sich in erster Näherung ergebendes Singulett bei ca. 4,5 ppm der endständigen olefinischen Methylenprotonen nachgewiesen werden.

Tab. 22: 1H -NMR-Resonanzfrequenzen von $\eta^1-C_3H_4RM(CO)_5$ (C_3H_5 = Allyl für R = H; C_4H_7 = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) in D_6 -Aceton in ppm (δ) rel. TMS

Verbindung	CH_2-M	$CH_2=$	$=CH-$	$-CH_3$
$\eta^1-C_3H_5Mn(CO)_5$ ³⁶⁾	1,85(d, 2H)	4,77(m, 2H)	6,15(m, 1H)	--
$\eta^1-C_3H_5Re(CO)_5$ ^{* 40)}	1,75(d, 2H)	4,42(m, 2H)	6,30(m, 1H)	--
$\eta^1-C_4H_7Mn(CO)_5$	1,84(s, 2H)	4,59(s, 2H)	--	2,18(s, 3H)
$\eta^1-C_4H_7Re(CO)_5$	1,75(s, 2H)	4,45(s, 2H)	--	2,20(s, 3H)

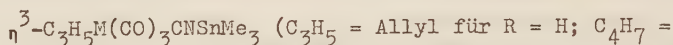
*Lsg. in $CDCl_3$

Aus den 1H -NMR-Daten geht somit eindeutig hervor, daß bei den neuen Allyl-cyano- bzw. Allyl-isonitril-tricarbonylkomplexen des Mangans und Rheniums die Allylliganden sämtlich trihapto an das Metall gebunden sind. Weiterhin ergibt sich, daß die Allylliganden sowohl bei der Reaktion mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid als auch bei der Alkylierung bzw. Stannylierung unverän-

dert bleiben.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen entsprechender Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$ und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$, so zeigt sich, daß bei Ersatz einer CO-Gruppe durch das isoelektronische CN^- die trans-Protonen $\text{H}_{b,b'}$ für die man eigentlich die größte Entschirmung infolge der zunehmenden Ladungsdichte am Zentralmetall erwartet, eine wesentlich geringere Hochfeldverschiebung als die Protonen $\text{H}_{a,a'}$ und H_c erfahren. Dies deutet darauf hin, daß in den Allylliganden das mittlere C-Atom eine größere Ladungsdichte besitzt als die terminalen C-Atome. Dies steht im Einklang mit Berechnungen der Ladungsdichteverteilung im ebenfalls allylgebundenen $[\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3]^-$ -Anion ($\text{C}_7\text{H}_7 = \text{Cycloheptatrienid-Anion}$)⁹⁰⁾, in dem das mittlere C-Atom des Allylteiles des C_7H_7 -Rings die größte Ladungsdichte aufweist. Die Protonen $\text{H}_{a,a'}$ werden dagegen im wesentlichen durch diejenigen Fragment-MO's des $\text{M(CO)}_3\text{CN}$ -Restes ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) entschirmt, die in Richtung der cis-Protonen $\text{H}_{a,a'}$ weisen. Für die Protonen $\text{H}_{b,b'}$ läßt sich eine solche Wechselwirkung nicht diskutieren⁸⁹⁾.

5. Diskussion der Massenspektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ und



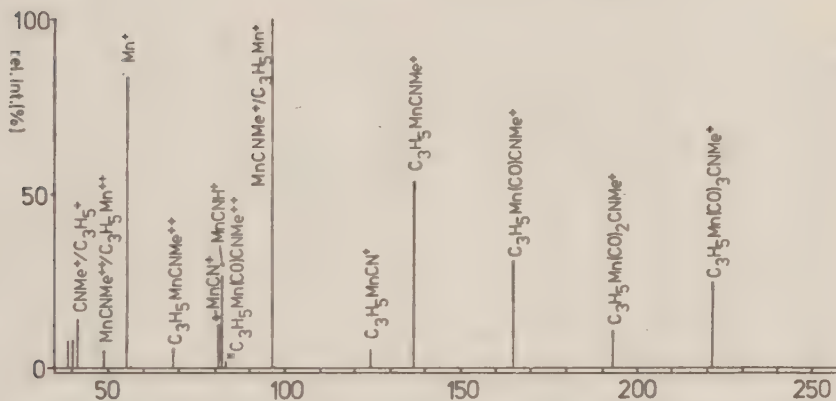
2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re)

Sämtliche Allylkomplexe der Zusammensetzung $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl für R = H; C}_4\text{H}_7 =$ 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) sind durch ihre jeweiligen Molekülionen massenspektroskopisch einwandfrei identifizierbar. Aus diesen werden zunächst alle CO-Liganden unter Bildung von $\text{C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_x\text{CNMe}^+$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{M(CO)}_x\text{CNSnMe}_3^+$ ($x = 2, 1, 0$) eliminiert. Weiterhin führt eine Teilfragmentierung des komplex gebundenen Isonitrils unter anderem zu den Ionen des Typs MCNH^+ und MCN^+ sowie MCNSnMe_x^+ ($x = 2, 1, 0$) (Tab. 23 und 24; Abb. 11 - 13).

Daß im speziellen Fall der Rheniumkomplexe auch doppelt geladene Fragmente des Typs $\text{C}_3\text{H}_4\text{RRe(CO)}_x\text{CNMe}^{++}$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_x\text{CNSnMe}_x^{++}$ ($x = 2, 1, 0$) mit bemerkenswerter Intensität registriert werden, ist mit einer - im Vergleich zu den analogen Manganverbindungen - erhöhten Stabilität der Rhenium-Kohlenstoffbindung erklärbar ⁹¹⁾ (Tab. 23 und 24).

Ebenso charakteristisch für die Rheniumkomplexe ist eine Bruchstückbildung an den Allylliganden, dem, wie am Beispiel des $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_4$ beschrieben ⁴⁰⁾, eine Wasserstoffabspaltung zugrunde liegt, z. B. ,

Abb. 11: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von



Metastabile Übergänge:

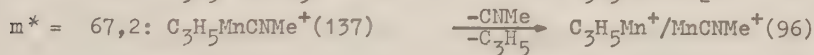
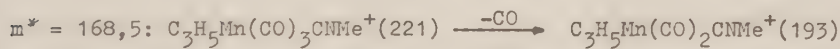
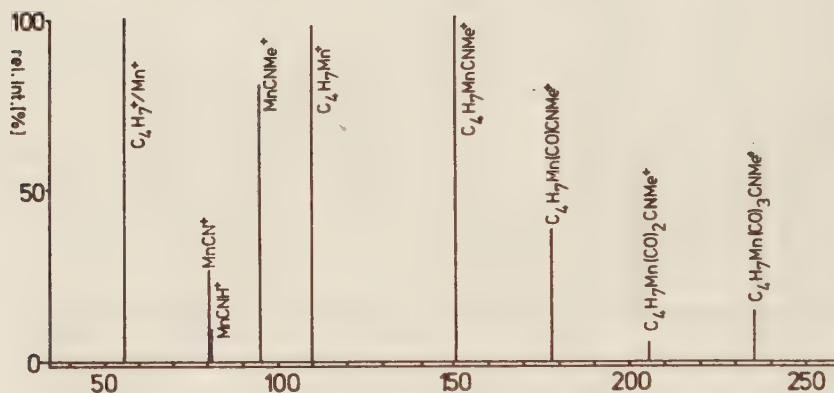
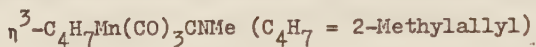


Abb. 12: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von



Metastabile Übergänge:

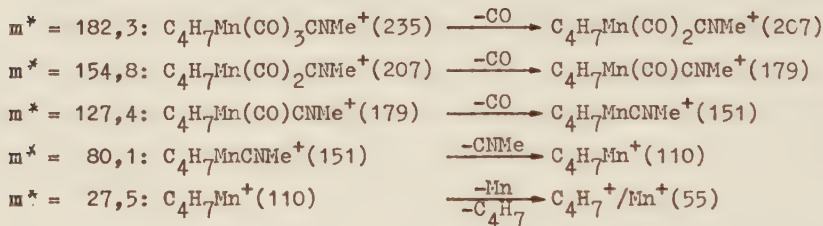
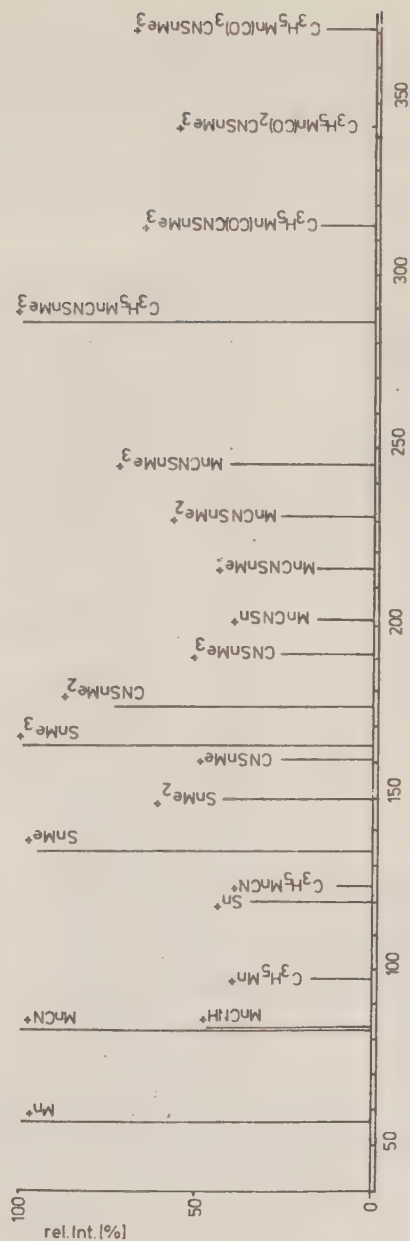


Abb. 13: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$. Die m/e-Werte beziehen sich auf das Isotop ^{120}Sn . Die rel. Int. sind bezüglich ihrer Isotopenbeiträge korrigiert



rel. Int.: $\text{SnMe}_3^+ > \text{MCN}^+ > \text{Mn}^+ \gg \text{C}_3\text{H}_5\text{MnCNSnMe}_3^+ = 100\%$.

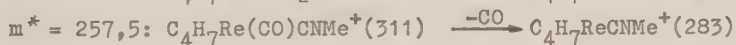
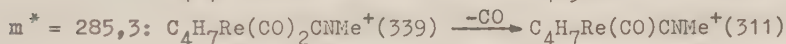
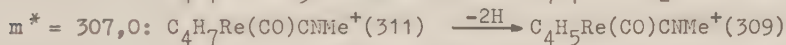
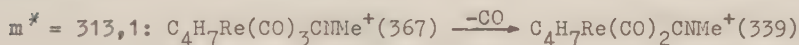
Tab. 23: Charakteristische Fragmente und metastabile Übergänge in den Massenspektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe(CO)}_3\text{CNMe}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$); Die angegebenen m/e -Werte beziehen sich auf das Isotop ^{187}Re

Ion	m/e	Ion	m/e
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{CNMe}^+$	353	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_3\text{CNMe}^+$	367
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{CNMe}^+$	325	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_2\text{CNMe}^+$	339
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)CNMe}^+$	297	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)CNMe}^+$	311
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Re(CO)CNMe}^+$	295	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Re(CO)CNMe}^+$	309
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ReCNMe}^+$	269	$\text{C}_4\text{H}_7\text{ReCNMe}^+$	283
$\text{C}_3\text{H}_3\text{ReCNMe}^+$	267	$\text{C}_4\text{H}_5\text{ReCNMe}^+$	281
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ReCNH}^+$	255	$\text{C}_4\text{H}_3\text{ReCNMe}^+$	279
$\text{C}_3\text{H}_3\text{ReCNH}^+$	253	$\text{C}_4\text{H}_7\text{ReCNH}^+$	269
$\text{ReCNMe}^+/\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}^+$	228	$\text{C}_4\text{H}_7\text{ReCN}^+$	268
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Re}^+$	226	$\text{C}_4\text{H}_5\text{ReCNH}^+$	267
ReCNH^+	214	$\text{C}_4\text{H}_5\text{ReCN}^+$	266
ReCN^+	213	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Re}^+$	242
Re^+	187	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Re}^+$	240
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{CNMe}^{++}$	162,5	$\text{C}_4\text{H}_3\text{Re}^+$	238
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)CNMe}^{++}$	148,5	ReCNMe^+	228
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Re(CO)CNMe}^{++}$	147,5	ReCNH^+	214
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ReCNMe}^{++}$	134,5	ReCN^+	213
$\text{C}_3\text{H}_3\text{ReCNMe}^{++}$	133,5	Re^+	187
		$\text{C}_4\text{H}_7\text{Re(CO)}_2\text{CNMe}^{++}$	169,5

Fortsetzung Tab. 23:

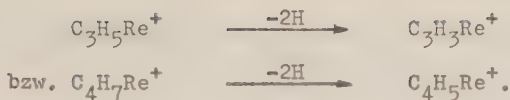
	$C_4H_7Re(CO)CNMe^{++}$	155,5
	$C_4H_5Re(CO)CNMe^{++}$	154,5
	$C_4H_7ReCNMe^{++}$	141,5
	$C_4H_5ReCNMe^{++}$	140,5

Metastabile Übergänge im Massenspektrum von $\eta^3-C_4H_7Re(CO)_3CNMe$:



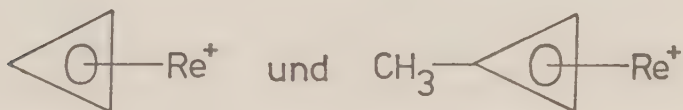
Tab. 24: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$. Die angegebenen m/e-Werte beziehen sich auf die Isotope ^{187}Re und ^{120}Sn

Ion	m/e	Ion	m/e
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3^+$	503	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Re}^+$	226
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3^+$	475	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{CNSnMe}_3^{++}$	223,5
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{CNSnMe}_3^+$	447	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ReCNSnMe}_3^{++}$	209,5
$\text{C}_3\text{H}_3\text{Re}(\text{CO})\text{CNSnMe}_3^+$	445	$\text{C}_3\text{H}_3\text{ReCNSnMe}_3^{++}$	208,5
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ReCNSnMe}_3^+$	419	ReCNH^+	214
$\text{C}_3\text{H}_3\text{ReCNSnMe}_3^+$	417	ReCN^+	213
ReCNSnMe_3^+	378	CNSnMe_3^+	191
ReCNSnMe_2^+	363	Re^+	187
ReCNSnMe^+	348	CNSnMe_2^+	176
ReCNSn^+	333	SnMe_3^+	165
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ReCN}^+$	254	CNSnMe^+	161
$\text{C}_3\text{H}_3\text{ReCN}^+$	252	SnMe_2^+	150
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3^{++}$	237,5	SnMe^+	135
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}^+$	228	Sn^+	120



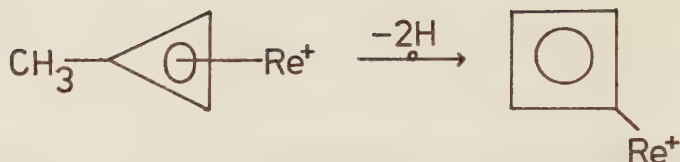
Damit finden auch die Ionen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Re}(\text{CO})_x\text{CnMe}^+$ ($x = 1, 0$) und $\text{C}_4\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_x\text{CnMe}^+$ ($x = 1, 0$) ihre Erklärung (Tab. 23 und 24). (Im Falle von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CnSnMe}_3$ sind die entsprechenden Fragmente wegen erheblicher Überlagerungen nicht eindeutig zu identifizieren).

Die erstaunlich hohe Intensität dieser wasserstoffärmeren Bruchstücke wird dann verständlich, wenn man davon ausgeht, daß jeweils eine Cyclopropenylumstruktur im Sinne von



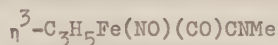
realisiert ist.

Im Falle des $\text{C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CnMe}$ schließt sich, ausgehend vom $\text{C}_4\text{H}_5\text{ReCnMe}^+$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Re}^+$, eine weitere Wasserstoffabspaltung zu den Ionen $\text{C}_4\text{H}_3\text{ReCnMe}^+$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_3\text{Re}^+$ an, wobei im Sinne von Schema,

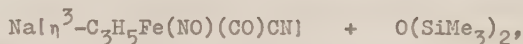


eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts unter Ringerweiterung diskutiert werden kann. Aufgrund des Re-Isotopenmusters ($^{187}\text{Re} : ^{185}\text{Re} = 1 : 0,69$) führen die wasserstoffärmeren Fragmente in Verbindung mit einer Vielzahl weiterer unspezifischer Re-haltiger Kohlenwasserstoffbruchstücke zu erheblichen Überlagerungen. Dementsprechend sind in den Tab. 23 und 24 lediglich die charakteristischen Ionen ohne Angabe der rel. Intensitäten aufgeführt.

C. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ und

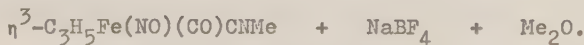


Während $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_4$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) nur bei höherer Temperatur mit $\text{NaN(SiMe}_3)_2$ reagiert, führt die entsprechende Reaktion mit $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)}_2$ bereits bei Raumtemperatur,



zum braunen, lichtempfindlichen und pyrophoren η^3 -Allyl-nitrosylcyano-carbonylferrat, das sich im Gegensatz zu den wesentlich stabileren η^3 -Allyl-cyano-tricarbonylmetallaten des Mangans und Rheniums auch unter N_2 -Schutzgas ziemlich rasch zersetzt.

Bei der Umsetzung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ läßt sich der betreffende Methylisonitrilkomplex $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ darstellen:



Die Ausbeute, des auch unter N_2 -Schutzgases sehr instabilen Komplexes, beträgt nur 16%.

Die beiden Verbindungen werden analytisch und soweit möglich auch schwingungs-, 1H -NMR- und massenspektroskopisch untersucht.

Bemerkenswerterweise ist hiermit die Synthese neuer η^3 -Allylkomplexe gelungen, in denen gleichzeitig die isoelektronischen Liganden NO^+ , CO und CN^- an das Zentralatom koordiniert sind. Aus der Literatur sind hierfür nur wenige Beispiele bekannt, die jedoch in allen Fällen weder Olefin- noch Allylliganden enthalten ⁹²⁻⁹⁴). Vergleichbar sind nur die aromatisch substituierten Komplexe $Na[\eta^5-C_5H_5M(NO)(CO)CN]$ ($M = Cr, Mo, W$) ⁹⁵) und $\eta^5-C_5H_5Mn(NO)(CO)(CN)$ ^{31,96}).

1. Diskussion der IR-Spektren von $Na[\eta^3-C_3H_5Fe(NO)(CO)CN]$ und



Sowohl die IR-Festkörperspektren als auch die IR-Lösungsspektren von $Na[\eta^3-C_3H_5Fe(NO)(CO)CN]$ und $\eta^3-C_3H_5Fe(NO)(CO)CNMe$ zeigen im Bereich von $2197 - 1640\text{ cm}^{-1}$ erwartungsgemäß je eine $\nu(CN)$ -, $\nu(CO)$ - und eine $\nu(NO)$ -Valenzschwingung. Die für die koordinierte Doppelbindung des η^3 -Allylliganden typische $\nu(C=C)$ -

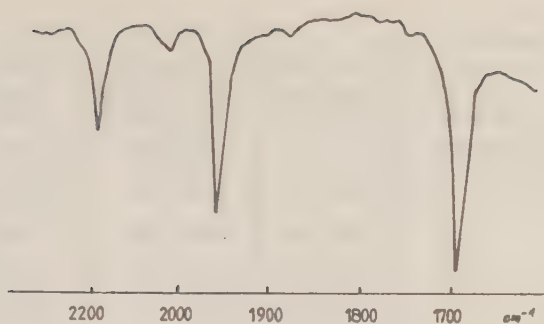


Abb. 14: IR-Spektrum von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ (Lsg.: CH_2Cl_2)
in cm^{-1}

Absorption tritt bei ca. 1509 cm^{-1} auf. Hiermit können die neuen Komplexe eindeutig als η^3 -Allyl-nitrosyl-cyano-carbonyl- bzw. als η^3 -Allyl-isonitril-nitrosyl-carbonylkomplexe charakterisiert werden (Tab. 25; Abb. 14).

Tab. 25: Charakteristische Absorptionen in den kurzwelligen IR-Spektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ in cm^{-1}

Verbindung	fest/KBr	Lsg./THF	Zuordnung
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$	2082 sst	2098 m	$\nu(\text{CN})$
	1912 sst	1918 sst	$\nu(\text{CO})$
	1640 sst	1660 sst	$\nu(\text{NO})$
	1508 s	--	$\nu(\text{C}=\text{C})$

Fortsetzung Tab. 25:

Verbindung	fest/KBr	Lsg./CH ₂ Cl ₂	Zuordnung
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$	2197 m	2179 sst	$\nu(\text{CN})$
	1939 st	1950 sst	$\nu(\text{CO})$
	1683 st	1698 sst	$\nu(\text{NO})$
	1510 s	--	$\nu(\text{C}=\text{C})$

2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ zeigen, ebenso wie die Spektren der η^3 -Allylkomplexe $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), die drei charakteristischen Signale des trihapto-gebundenen Allylsystems. Im Falle von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ beobachtet man zusätzlich das Signal der Methylprotonen des Isonitrilliganden bei 3,43 ppm. Die Integration der einzelnen Signale entspricht den theoretischen Verhältnissen von 1 : 2 : 2 bzw. 1 : 3 : 2 : 2 (Tab. 26). Damit kann eindeutig gezeigt werden, daß der Allylligand in beiden Komplexen η^3 -gebunden vorliegt und bei der Reaktion von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)}_2$ mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid keine Deprotonierung des Liganden stattfindet.

Tab. 26: $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzfrequenzen von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)}_2$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ in ppm (δ) rel. TMS (Kopplungskonstanten $J_{\text{H}_\text{H}_\text{C}}$, $J_{\text{H}_\text{a}'\text{H}_\text{c}}$, $J_{\text{H}_\text{b}'\text{H}_\text{c}}$ (Hz) in Klammern). Lösung in CDCl_3 .

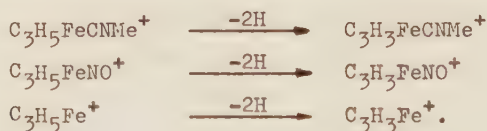
Verbindung	H_C	$\text{H}_\text{a}, \text{a}'$	$\text{H}_\text{b}, \text{b}'$	N-Me
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)}_2$	4,57(m, 1H)	4,18(d, 2H) (7,5)	3,25(d, 2H) (12,5)	--
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]^*$	3,90(m, 1H)	3,25(d, 2H) (7,5)	2,90(d, 2H) (12,5)	--
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$	4,13(m, 1H)	2,93(d, 2H) (7,5)	2,53(d, 2H) (12,4)	3,43(s, 3H)

*) Lsg. in $\text{D}_6\text{-Aceton}$

3. Diskussion des Massenspektrums von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$

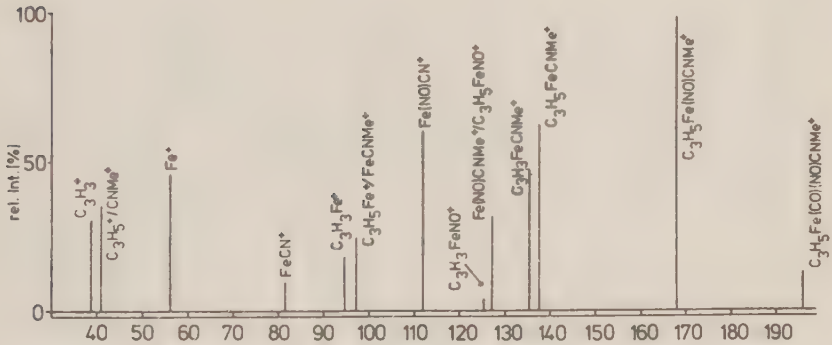
Der Allylkomplex $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ ist durch sein Massenspektrum mit dem relativ intensiven Molekülion einwandfrei zu identifizieren. Hiervon ausgehend wird primär die CO-Gruppe zum Ion $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)CNMe}^+$ abgespalten, das die höchste relative Intensität zeigt (Abb. 15). Aus dem CO-freien Fragment $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)CNMe}^+$ ist dann die Eliminierung der Liganden NO, CNMe und C_3H_5 zu beobachten, die zu den Ionen $\text{C}_3\text{H}_5\text{FeCNMe}^+$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{FeNO}^+$, Fe(NO)CNMe^+ und schließlich zu $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}^+$, FeCNMe^+ und Fe^+ führt.

Bemerkenswerterweise tritt, ausgehend von den Ionen Fe(NO)CNMe^+ und FeCNMe^+ , eine Teilfragmentierung des komplex gebundenen Isocyanidliganden zu den Ionen Fe(NO)CN^+ und FeCN^+ ein. Die bereits beim $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(CO)}_3\text{CNMe}$ beobachtete Wasserstoffabspaltung aus dem Allylliganden tritt auch beim $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ ein (Abb. 15 und 16):



Die Ionen $\text{C}_3\text{H}_3\text{FeCNMe}^+$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{FeNO}^+$ und $\text{C}_3\text{H}_3\text{Fe}^+$ zerfallen dann im Sinne des Fragmentierungsschemas (Abb. 16) weiter.

Abb. 15: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ (m/e-Werte bezogen auf das Isotop ^{56}Fe); die metastabilen Übergänge sind aus dem Fragmentierungsschema (Abb. 16) zu entnehmen



D. Umsetzung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

Bei der Umsetzung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ entsteht nicht das erwartete η^3 -Allyl-monocyano-dicarbonylkobaltat $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2\text{CN}]$, sondern neben nicht weiter identifizierbaren Produkten, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, metallisches Kobalt und das η^1 -allyl-substituierte Hexamethyldisilazan $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{97,98}. Diese Reaktionsweise ist in Anbetracht der großen Bildungstendenz des $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ nicht ungewöhnlich, zumal die Übertragung von Substituenten aus verschiedenen Metallcarbonylkomplexen auf das Bis-[trimethylsilyl]-amid-Anion schon mehrfach beobachtet wurde (Tab. 27).

Tab. 27: Bei der Umsetzung von substituierten Metallcarbonylen mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ erhaltene N-substituierte Hexamethyldisilazane.

Ausgangsverbindungen	Reaktionsprodukte
$\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (M = Cd, Hg)	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] + \text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ⁹⁹
$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{Me}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁰⁰
$\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] + \text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁰⁰
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$	$\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COO}] + \text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁰¹

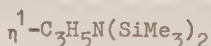
Bezogen auf das eingesetzte $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co(CO)}_3$ setzen sich 47% zu $\text{Na[Co(CO)}_4]$ um, das sich leicht IR-spektroskopisch nachweisen läßt ¹⁰²⁾. Ein Mechanismus für die Bildung von $\text{Na[Co(CO)}_4]$ läßt sich allerdings nicht angeben, das metallische Kobalt weist jedoch auf eine Disproportionierungsreaktion hin. Eine hiermit vergleichbare Reaktion beobachtet man bei der Zersetzung von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNEMe}_3$ (olen = verschiedene Diene; E = Si, Ge, Sn), wobei neben olenFe(CO)_3 ebenfalls metallisches Eisen nachgewiesen werden kann. Auch in diesem Fall ist der Reaktionsmechanismus ungeklärt.

Das η^1 -allylsubstituierte Hexamethyldisilazan $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{N(SiMe}_3)_2$ läßt sich massen- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch leicht nachweisen.

Im Massenspektrum von $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{N(SiMe}_3)_2$ wird das Molekülion mit relativ hoher Intensität registriert, wodurch eine eindeutige Identifizierung der vermessenen Substanz ermöglicht wird (Tab. 28). Ausgehend vom Molekülion $\text{C}_3\text{H}_5\text{N(SiMe}_3)_2^+$ wird die Abspaltung der verschiedenen Methylgruppen aus den beiden SiMe_3 -Liganden sowie die Eliminierung der SiMe_3 -Gruppen als Ganzes beobachtet. Die Fragmente des SiMe_3 -Liganden und das durch Rekombination daraus entstandene Hexamethyldisilan $(\text{SiMe}_3)_2$ und dessen Bruchstücke beherrschen weitgehend das Spektrum, sodaß auf eine Angabe der rel. Intensitäten verzichtet wird. In Übereinstimmung mit dem von Tamas und Miklos ¹⁰³⁾ beschriebenen Massenspektrum dieser Verbindung spielt die Abspaltung des Allylliganden nur eine

untergeordnete Rolle, während die Teilfragmentierung der Allylgruppe zu den Ionen $\text{CH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^+$ und $\text{CH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)^+$ führt (Tab. 28).

Tab. 28: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von



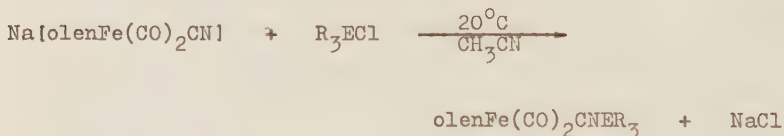
Ion	m/e	Ion	m/e
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^+$	201	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NSiMe}_3^+$	128
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NSi}_2\text{Me}_5^+$	186	Si_2Me_4^+	116
$\text{CH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^+$	174	$\text{CH}_2\text{NSiMe}_3^+$	101
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NSi}_2\text{Me}_4^+$	171	$\text{CH}_2\text{NSiMe}_2^+$	86
Si_2Me_6^+	146	SiMe_3^+	73
Si_2Me_5^+	131	SiMe_2^+	58

Das ^1H -NMR-Spektrum der in CDCl_3 gelösten Verbindung zeigt das für den σ -gebundenen Allylliganden typische Aufspaltungsmuster. So erhält man für das Vinylproton ein Multiplett bei 5,77 ppm (δ), sowie jeweils ein sich überlagerndes Multiplett für die beiden an der unkoordinierten Doppelbindung endständigen Protonen bei 5,08 ppm (δ). Das Dublett der beiden aliphatischen Aminprotonen liegt bei 3,40 ppm (δ) und das Singulett der Methylprotonen der SiMe_3 -Liganden bei -0,05 ppm (δ). Die Integration der einzelnen Protonensignale ergibt das theoretische Verhältnis von 1 : 2 : 2 : 18.

E. Darstellung und Eigenschaften neuer η^4 -Olefin-isonitril-
metallcarbonyle

Behrens und Mitarbeiter ²⁹⁾ konnten vor kurzem zeigen, daß sich die Olefin-cyano-dicarbonylferrate(O) $\text{Na[olenFe(CO)}_2\text{CN]}$ (olen = C_4H_6 = Butadien; C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3; C_8H_8 = Cyclooctatetraen) zu den betreffenden Isocyanwasserstoffderivaten $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNH}$ bzw. $\text{olenFe(CO)}_2\text{CND}$ protonieren bzw. deuterieren und mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in die entsprechenden Ethylisonitrilkomplexe $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNEt}$ überführen lassen (Tab. 2). Speziell die Struktur der Cyclohexadien-1,3-Verbindung konnte von Behrens, Thiele, Pürzer, Wüstl und Moll ⁶⁴⁾ röntgenographisch aufgeklärt werden.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es nun, durch weitere Umsetzungen von Olefin-monocyano-dicarbonylferraten(O) mit Me_3SiCl , Me_3GeCl , Me_3SnCl und Et_3PbCl neue Olefin-dicarbonyl-isonitrileisen(O)-Komplexe darzustellen,



($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PbEt}_3$),

die in Tab. 29 mit ihren Farben und Aggregatzuständen zusammengestellt sind.

Tab. 29: Neue Olefin-dicarbonyl-isonitril-eisen(0)-Komplexe

Olefinligand	Komplex	Farbe	Aggregatzustand
Butadien	$C_4H_6Fe(CO)_2CNSiMe_3$	tieforange	kristallin
	$C_4H_6Fe(CO)_2CNGeMe_3$	orange	kristallin
	$C_4H_6Fe(CO)_2CNSnMe_3$	gelb	kristallin
Pentadien-1,3	$C_5H_8Fe(CO)_2CNSiMe_3$	tieforange	Öl
	$C_5H_8Fe(CO)_2CNGeMe_3$	orange	Öl
	$C_5H_8Fe(CO)_2CNSnMe_3$	gelb	Öl
Cyclohexadien-1,3	$C_6H_8Fe(CO)_2CNSiMe_3$	tieforange	kristallin
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNGeMe_3$	orange	kristallin
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNSnMe_3$	gelb	kristallin
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNPbEt_3$	gelb	kristallin
Hexadien-1,3	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	tieforange	Öl
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	orange	Öl
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	gelb	Öl
2,3-Dimethylbutadien	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	tieforange	Öl
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	orange	Öl
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	gelb	Öl
Cycloheptadien-1,3	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	tieforange	kristallin
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	orange	kristallin
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	gelb	kristallin
2,5-Dimethylhexadien-1,3	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	tieforange	Öl
	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	orange	Öl
	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	gelb	Öl

Sämtliche Komplexe, die sich bei Luftzutritt augenblicklich zersetzen, sind in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Sie lassen sich sowohl analytisch als auch durch ihre Massen-, IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren identifizieren ¹⁰⁴⁾.

1. Diskussion der Massenspektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ (olen =

C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien

-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien,

C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien

-1,3; ER_3 = SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3).

In den Massenspektren der in Tab. 29 zusammengestellten neuen Isonitrilkomplexe $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ wird das Molekülion mit hinreichender Intensität registriert und somit die zweifelsfreie Identifizierung der vermessenen Substanzen ermöglicht ¹⁰⁵⁾ (Tab. 30). Lediglich vom Bleiderivat konnte kein Massenspektrum aufgenommen werden.

Abgesehen von spezifischen Abbaureaktionen an den Olefin- bzw. Isonitrilliganden läßt sich für alle Verbindungen ein gemeinsames Fragmentierungsschema erstellen (Abb. 17). Die relativen Intensitäten und metastabilen Übergänge sind in Tab. 30 zusammengefaßt.

Tab. 30: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ (olen = C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Penta-
dien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3,
 C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien, C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3,
 C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3; ER_3 = SiMe_3 , GeMe_3 ,
 SnMe_3). Die angegebenen Ionenintensitäten sind im Hin-
blick auf die Isotopenbeiträge korrigiert

olen =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für ER_3 =		
		SiMe_3	GeMe_3	SnMe_3
A	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)}_2\text{CNER}_3^+$	5,2	3,6	7,0
B	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)CNER}_3^+$	10,6	9,5	19,8
C	$\text{C}_4\text{H}_6\text{FeCNER}_3^+$	70,6	47,1	73,0
D	Fe(CO)CNER_3^+	8,9	7,1	12,5
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{FeCNER}_3^+$			
E	FeCNER_3^+	100,0	100,0	100,0
F	FeCNH^+	5,3	6,4	3,1
G	FeCN^+ ; $\text{C}_2\text{H}_2\text{Fe}^+$	10,3	8,2	6,3
H	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}^+$	8,7	6,8	5,2
I	Fe^+	49,4	28,2	31,3
metastabile Übergänge		AB,BC,CE,CH, DE,EI,HI	AB,BC,CE,CH, DE,EI,HI	--

Fortsetzung Tab. 30:

Ionen =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für $ER_3 =$		
		$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
A	$C_5H_8Fe(CO)_2CNER_3^+$	35,0	7,3	9,7
B	$C_5H_8Fe(CO)CNER_3^+$	39,8	11,1	16,2
C	$C_5H_8FeCNER_3^+$	100,0	77,3	100,0
D	$C_5H_7FeCNER_3^+$	13,6	< 1	< 1
E	$C_5H_5FeCNER_3^+$	2,2	< 1	< 1
	$C_3H_4FeCNER_3^+$	< 1	6,9	3,3
	$Fe(CO)CNER_3^+$			
F	$C_2H_4FeCNER_3^+$	30,0	6,1	8,5
G	$FeCNER_3^+$	100,0	100,0	72,1
	$FeCN^+; C_2H_2Fe^+$	28,5	9,2	7,3
H	$C_5H_8Fe^+$	33,3	16,6	7,2
I	$C_5H_7Fe^+$	25,0	4,1	10,5
J	$C_5H_5Fe^+$	27,2	19,0	12,2
	$C_3H_4Fe^+$	9,5	15,7	4,1
K	$C_2H_4Fe^+$	33,1	12,5	< 1
L	Fe^+	47,6	16,6	26,3
metastabile Übergänge		AB, BC, BF, CF, CG, CH, DE, FG, HK, IJ	AB, BC, BF, CF, CG, CH, FG, HK,	--

Fortsetzung Tab. 30:

olen =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für $ER_3 =$		
		$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
A	$C_6H_8Fe(CO)_2CNER_3^+$	4,8	4,8	5,7
B	$C_6H_8Fe(CO)CNER_3^+$	24,7	19,3	24,2
C	$C_6H_8FeCNER_3^+$	14,1	23,2	28,5
D	$C_6H_6FeCNER_3^+$	100,0	60,2	100,0 ^x
	$Fe(CO)CNER_3^+$	3,0	3,6	--
E	$FeCNER_3^+$	90,6	100,0	83,0
F	$FeCNH^+$	< 1	3,6	3,0
G	$FeCN^+$	< 1	6,0	4,6
H	$C_6H_8Fe^+$	9,8	< 1	16,1
I	$C_6H_6Fe^+$	20,0	53,0	76,9
J	Fe^+	16,6	36,0	61,5
metastabile Übergänge		AB, BC, CD, CE, CH, DE, DI, EJ, HJ, IJ	AB, BC, CD, CE, CH, DE, DI, EJ, HJ, IJ	--

^xRelative Intensität für $SnMe_3 \gg 100\%$

Fortsetzung Tab. 30:

olen =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für ER ₃ =		
		SiMe ₃	GeMe ₃	SnMe ₃
A	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNER ₃ ⁺	11,6	12,3	12,8
B	C ₆ H ₁₀ Fe(CO)CNER ₃ ⁺	12,6	14,3	13,1
C	C ₆ H ₁₀ FeCNER ₃ ⁺	100,0	100,0	100,0
D	C ₅ H ₆ FeCNER ₃ ⁺	1,4	1,3	1,0
E	C ₅ H ₅ FeCNER ₃ ⁺	4,0	6,8	3,5
F	C ₄ H ₆ FeCNER ₃ ⁺	1,4	2,3	3,4
G	Fe(CO)CNER ₃ ⁺ C ₂ H ₄ FeCNER ₃ ⁺	5,4	1,0	7,3
H	FeCNER ₃ ⁺ FeCN ⁺ ; C ₂ H ₂ Fe ⁺ C ₆ H ₁₀ ⁺	80,0 1,9	92,6 11,3	56,4 11,7
I	C ₆ H ₁₀ Fe ⁺ C ₅ H ₆ Fe ⁺	15,4 6,0	35,4 2,2	15,7 2,9
J	C ₅ H ₅ Fe ⁺	1,8	29,5	5,8
K	C ₄ H ₆ Fe ⁺	3,1	13,6	8,3
L	C ₃ H ₄ Fe ⁺	6,0	25,9	9,4
II	Fe ⁺	22,6	46,3	30,2
metastabile Übergänge		AB,BC,BG,CD, CE,CF,CH,CI, GH,IJ,IK	AB,BC,BG,CD, CE,CF,CH,CI, GH,IJ,IK	--

Fortsetzung Tab. 30:

olen =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für ER ₃ =		
		SiMe ₃	GeMe ₃	SnMe ₃
A	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNER ₃ ⁺	6,7	4,4	8,8
B	C ₆ H ₁₀ Fe(CO)CNER ₃ ⁺	14,5	11,0	17,0
C	C ₆ H ₁₀ FeCNER ₃ ⁺	100,0	97,4	100,0
D	C ₄ H ₆ FeCNER ₃ ⁺	3,8	4,9	9,4
E	Fe(CO)CNER ₃ ⁺ C ₂ H ₄ FeCNER ₃ ⁺	2,1	4,9	5,6
F	FeCNER ₃ ⁺	55,5	100,0	81,8
	FeCN ⁺ ; C ₂ H ₂ Fe ⁺ ; C ₆ H ₁₀ ⁺	1,0	5,1	20,9
G	C ₆ H ₁₀ Fe ⁺	7,2	26,2	11,7
H	C ₅ H ₆ Fe ⁺	1,4	12,8	2,8
I	C ₄ H ₆ Fe ⁺	1,1	2,1	2,0
J	C ₃ H ₄ Fe ⁺	< 1	< 1	3,7
K	Fe ⁺	2,2	19,5	6,4
metastabile Übergänge		AB,BC,BE,CD, CF,CG,DF,EF, GI,GK,IK	AB,BC,BE,CD, CF,CG,DF,EF, GI,GK,IK	--

Fortsetzung Tab. 30:

olen =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für $ER_3 =$		
		$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
A	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNER_3^+$	2,2	1,1	1
B	$C_7H_{10}Fe(CO)CNER_3^+$	45,4	23,0	2,9
C	$C_7H_{10}FeCNER_3^+$	64,9	25,0	5,8
D	$C_7H_8FeCNER_3^+$	100,0	76,9	13,3
	$C_6H_6FeCNER_3^+$	1,5	1,6	x
E	$C_5H_6FeCNER_3^+$	8,9	7,8	x
F	$C_5H_5FeCNER_3^+$	10,4	2,5	x
	$CH_2FeCNER_3^+$	94,8	57,6	5,1
G	$Fe(CO)CNER_3^+$	8,0	5,9	x
H	$FeCNER_3^+$	87,0	50,0	3,1
	$FeCNH^+$	3,5	3,8	x
	$FeCN^+$	6,4	5,7	x
I	$C_7H_{10}Fe^+$	9,3	26,9	33,3
	$C_7H_9Fe^+$	8,9	< 1	20,0
J	$C_7H_8Fe^+$	53,2	100,0	100,0
	$C_6H_6Fe^+$	7,8	9,6	x
K	$C_5H_6Fe^+$	12,9	19,2	13,3
L	$C_5H_5Fe^+$	10,3	28,8	6,6
M	CH_2Fe^+	18,1	21,1	16,6
II	Fe^+	58,4	46,1	33,3

Fortsetzung Tab. 30:

olen =	Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für $ER_3 =$		
	$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
metastabile Übergänge	AB, BC, CD, CH, DH, DJ, EF, FH, FL, GH, IJ	AB, BC, CD, EF, GH, IJ	--

Der Komplex $C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$ unterliegt im Massenspektrometer weitgehender Zersetzung. Dementsprechend sind die mit (x) bezeichneten Intensitäten nicht korrekt zu ermitteln.

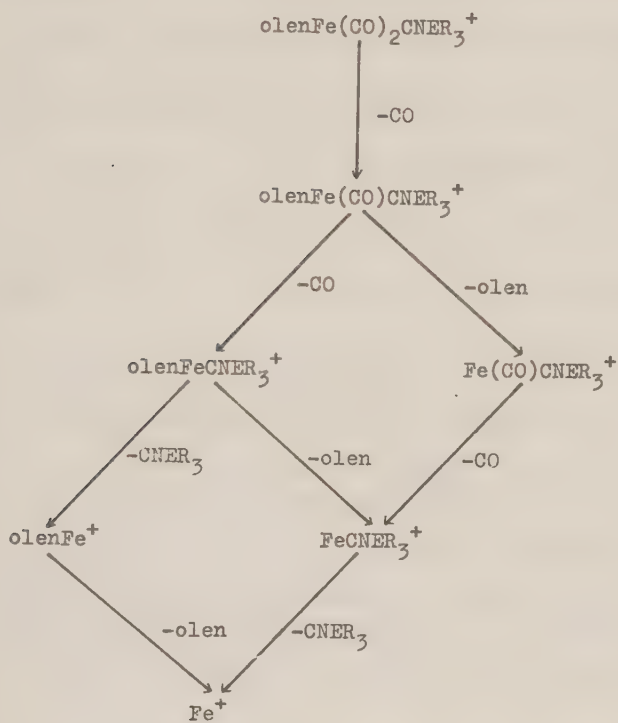
olen =	Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für $ER_3 =$		
	$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
A $C_8H_{14}Fe(CO)_2CNER_3^+$	35,4	8,0	8,8
B $C_8H_{14}Fe(CO)CNER_3^+$	45,4	10,0	20,5
C $C_8H_{14}FeCNER_3^+$	100,0	100,0	100,0
D $C_8H_{12}FeCNER_3^+$	42,3	< 1 ^x	< 1 ^x
E $C_8H_{10}FeCNER_3^+$	48,5	< 1 ^x	< 1 ^x
F $C_7H_8FeCNER_3^+$	14,1	6,0 ^x	8,0 ^x
G $C_6H_{10}FeCNER_3^+$	47,7	3,0 ^x	82,0 ^x

Fortsetzung Tab. 30:

olen =		Relative Intensitäten und metastabile Übergänge für ER ₃ =		
		SiMe ₃	GeMe ₃	SnMe ₃
H	C ₅ H ₈ FeCNER ₃ ⁺	22,9	3,4 ^x	11,0 ^x
I	C ₄ H ₆ FeCNER ₃ ⁺	25,4	8,1	41,1
	C ₃ H ₄ FeCNER ₃ ⁺	16,2	5,8	11,0 ^x
J	Fe(CO)CNER ₃ ⁺	13,1	2,8	11,7
	C ₂ H ₄ FeCNER ₃ ⁺			
K	FeCNER ₃ ⁺	80,8	56,3	64,7
L	C ₈ H ₁₄ Fe ⁺	53,1	51,3	76,4
M	C ₈ H ₁₂ Fe ⁺	19,2	10,0	< 1
	C ₈ H ₁₀ Fe ⁺	23,1	11,3	< 1
	C ₇ H ₈ Fe ⁺	26,9	22,0	< 1
N	C ₆ H ₁₀ Fe ⁺	33,9	23,0	23,5
	C ₅ H ₈ Fe ⁺	40,1	28,2	29,4
	C ₄ H ₆ Fe ⁺ ; C ₈ H ₁₄ ⁺	23,0	22,5	35,3
	C ₃ H ₄ Fe ⁺	32,3	23,2	17,6
	C ₂ H ₄ Fe ⁺	18,5	20,6	5,8
O	Fe ⁺	55,2	34,4	52,9
metastabile Übergänge		AB, BC, DJ, CD, CG, CK, CL, DE, DK, DM, EK, FK, GI, GK, HJ, IK, LO	--	--

^xwegen Fragmentüberlagerungen nur angenäherte Werte

Abb. 17: Gemeinsames Fragmentierungsschema der Komplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3^+$
 $(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$; siehe Tab. 30)

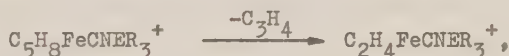


Ausgehend vom jeweiligen Molekülion wird primär zunächst ein CO-Ligand eliminiert, woran sich dann der Verlust des zweiten CO-Moleküls oder auch des Olefins zu olenFeCNER_3^+ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})\text{CNER}_3^+$ anschließt. Beide Bruchstücke fragmentieren in der Folge zu FeCNER_3^+ weiter, das in zahlreichen Fällen das intensivste Ion des Spektrums darstellt. Dieser Hinweis auf die besonders hohe Stabilität der Eisen-Isonitril-Bindung findet eine weitere Bestätigung in der Tatsache, daß in allen Fällen der Isonitrilligand erst abgespalten wird, wenn bereits beide CO-Gruppen eliminiert sind, was unmittelbar darauf zurückzuführen ist, daß die CNER_3 -Liganden aufgrund ihres starken Donorcharakters die positive Ladung in ionisierten Komplexen stabilisieren können und daher weniger leicht als CO eliminiert werden ¹⁰⁶). Dementsprechend werden Ionen des Typs $\text{olenFe}(\text{CO})_2^+$ und $\text{olenFe}(\text{CO})^+$ nicht beobachtet, während die Fragmente $\text{olenFe}(\text{CO})\text{CNER}_3^+$ und olenFeCNER_3^+ mit bemerkenswerter Intensität auftreten. Aus den Ionen olenFeCNER_3^+ bzw. FeCNER_3^+ wird der intakte Isonitrilligand abgespalten, was in zahlreichen Fällen durch den entsprechenden metastabilen Übergang belegt werden kann (Abb. 17).

Speziell ausgehend von FeCNER_3^+ wird die Fragmentierung des noch komplex gebundenen Isonitrilliganden beobachtet, was für $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3 \text{ und } \text{SnMe}_3$ zu $\text{FeCNER}_2^+, \text{FeCNER}^+, \text{FeCNE}^+$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) und FeCN^+ führt. Abgesehen von FeCN^+ sind diese Fragmente der Übersicht halber nicht in Tab. 30 aufgenommen.

Bezüglich des olefinspezifischen Fragmentierungsverhaltens werden bei den Butadien-Derivaten $C_4H_6Fe(CO)_2CNER_3$ keine charakteristischen Bruchstücke beobachtet (Tab.30). Unter dem Gesichtspunkt der stabilisierenden Wirkung von konjugierten Doppelbindungen wird es verständlich, daß das Butadien, ausgehend vom $C_4H_6Fe(CO)CNER_3^+$ bzw. $C_4H_6FeCNER_3^+$ als intakte Einheit eliminiert wird. Inwieweit aus letzterem C_2H_2 zum $C_2H_4FeCNER_3^+$ abgespalten wird ist nicht zu klären, da $C_2H_4FeCNER_3^+$ und $Fe(CO)CNER_3^+$ massengleich sind und zudem der entsprechende metastabile Übergang fehlt.

Dagegen läßt sich bei den Pentadien-1,3-Komplexen $C_5H_8Fe(CO)_2CNER_3$ für $ER_3 = SiMe_3$ und $GeMe_3$ der Abbau gemäß,



durch den jeweiligen metastabilen Übergang belegen, so daß hierdurch die Existenz von $C_2H_4FeCNER_3^+$ neben dem massengleichen $Fe(CO)CNER_3^+$ gesichert ist (Tab. 30).

Zusätzlich treten in den Massenspektren sämtlicher Pentadien-1,3-Verbindungen intensitätsschwache Fragmente $C_3H_4FeCNER_3^+$ auf, die auf die Eliminierung von C_2H_4 aus $C_5H_8FeCNER_3^+$ zurückzuführen sind. Die Abspaltung von Cyclopropen bzw. Äthylen, die auch ausgehend von $C_5H_8Fe^+$ zu beobachten ist, kann im Sinne von Abb. 18 zwanglos dadurch erklärt werden, daß der jeweiligen Eliminierung

eine Wasserstoffumlagerung vorausgeht.

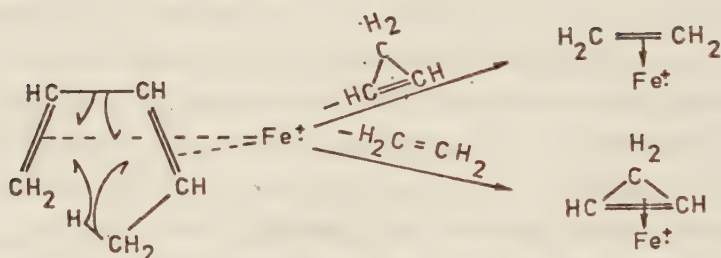


Abb. 18: Fragmentierung von $C_5H_8Fe^+$ zu $C_3H_4Fe^+$ und $C_2H_4Fe^+$
(C_5H_8 = Pentadien-1,3)

Daß entsprechend strukturierte, offenkettige Olefine unter Teilfragmentierung und gleichzeitiger Aromatisierung einen Ring-schluß eingehen können, wird nicht nur in den Massenspektren von $C_5H_8Fe(CO)_2CNER_3$ (C_5H_8 = Pentadien-1,3) deutlich, vielmehr wird dies auch beim entsprechenden Isoprenderivat $C_5H_8Fe(CO)_2CNEt$ ^{23, 105} sowie im Falle der Hexadien-1,3-Komplexe $C_6H_{10}Fe(CO)_2CNER_3$ beobachtet (Tab. 30).

Während die Eliminierung von Wasserstoff aus den Ionen $C_5H_8Fe^+$ (C_5H_8 = Pentadien-1,3; Isopren) zum komplex gebundenen Cyclopentadienyl-Ring führt (Abb. 19), wird im Falle von $C_6H_{10}Fe^+$ (C_6H_{10} = C_6H_{10} = Hexadien-1,3) zusätzlich die Abspaltung der endständigen

Methylgruppe notwendig (Abb. 20).

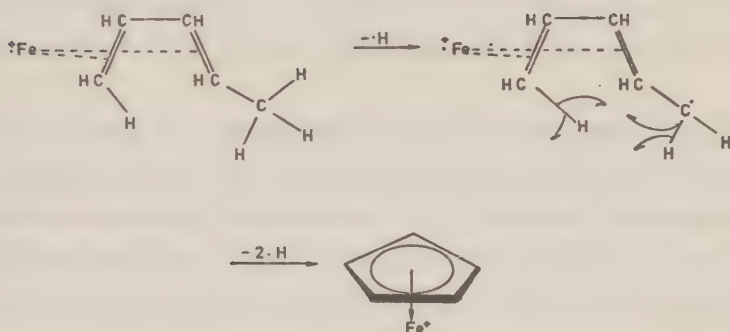


Abb. 19: Fragmentierung von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}^+$ zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$
(C_5H_8 = Pentadien-1,3)

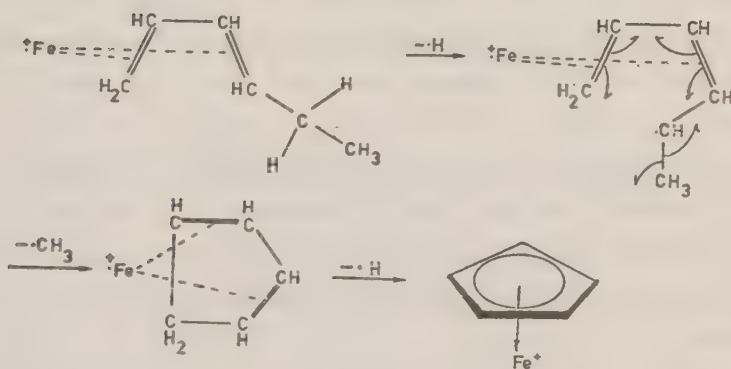


Abb. 20: Fragmentierung von $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}^+$ zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$
(C_6H_{10} = Hexadien-1,3)

Im übrigen setzen die genannten Abbauprozesse in untergeordnetem Maße an den Ionen $C_5H_8FeCNER_3^+$ (C_5H_8 = Pentadien-1,3) bzw. $C_6H_{10}FeCNER_3^+$ (C_6H_{10} = Hexadien-1,3) ein, in denen der Isotrialligand noch komplex gebunden ist (Tab. 30).

Während bei der zusätzlichen Eliminierung von Äthylen aus $C_6H_{10}FeCNER_3^+$ (C_6H_{10} = Hexadien-1,3) zu $C_4H_6FeCNER_3^+$ dem Bindungsbruch mit Sicherheit eine Wasserstoffumlagerung vorausgeht, ist der entsprechende Abbauprozess bei den 2,3-Dimethylbutadienderivaten $C_6H_{10}Fe(CO)_2CNER_3^+$ nicht analog deutbar (Tab. 30).

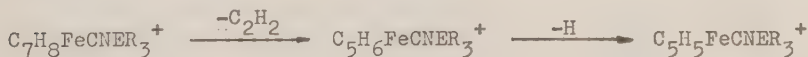
Im Vergleich zu den bisher genannten Komplexen gestaltet sich das Fragmentierungsverhalten der 2,5-Dimethylhexadien-1,3-Isotriallinderivate $C_8H_{14}Fe(CO)_2CNER_3$ wesentlich unübersichtlicher, denn durch die Struktur des Olefinliganden bedingt, laufen zahlreiche Abbaureaktionen nebeneinander ab, woraus eine entsprechend große Zahl von Spaltprodukten resultiert (Tab. 30). Im Falle der $CNCMe_2$ - und $CNSiMe_3$ -substituierten Verbindungen wird die Interpretation der olefinspezifischen Fragmentierung zusätzlich dadurch erschwert, daß metastabile Übergänge völlig fehlen und die Isotopenmuster von Germanium und Zinn dann zu Überlagerungen führen, wenn sich Fragmente lediglich um wenige m/e-Einheiten unterscheiden.

Während sich so die Interpretation dieser Spektren weitgehend auf Erfahrungstatsachen stützen muß, kann das olefinspezifische

Fragmentierungsverhalten der Verbindung $C_8H_{14}Fe(CO)_2CNSiMe_3$, ausgehend von $C_8H_{14}FeCNSiMe_3^+$, aufgrund zahlreicher metastabiler Übergänge relativ eindeutig belegt und somit zu einem Fragmentierungsschema (Abb. 21) zusammengefaßt werden.

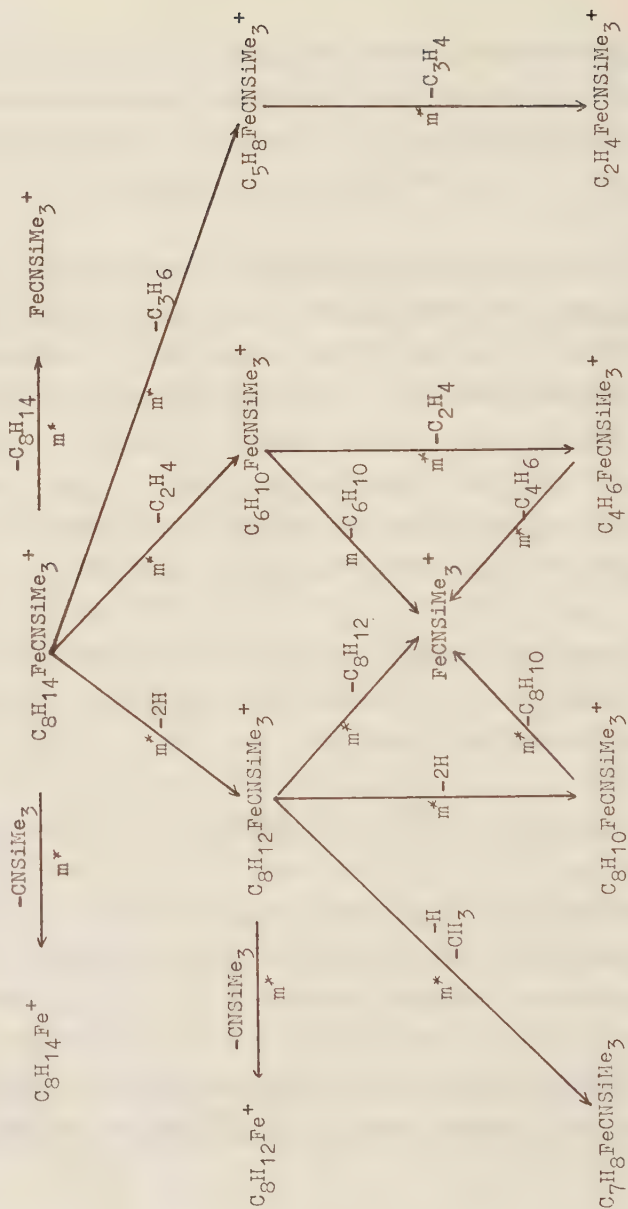
Bei den vermessenen Isonitrilverbindungen mit cyclischen Olefinliganden sind die Spektren von $C_6H_8Fe(CO)_2CNER_3$ (C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3) und $C_7H_{10}Fe(CO)_2CNER_3$ (C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3) dadurch gekennzeichnet, daß die Olefinliganden aromatisieren, wenn das Zentralatom koordinativ ungesättigt wird. So führt ausgehend von den CO-freien Fragmenten $C_6H_8FeCNER_3^+$, $C_6H_8Fe^+$ bzw. $C_7H_{10}FeCNER_3^+$ und $C_7H_{10}Fe^+$ die Abspaltung von Wasserstoff zu $C_6H_6FeCNER_3^+$, $C_6H_6Fe^+$ bzw. $C_7H_8FeCNER_3^+$ und $C_7H_8Fe^+$ (Tab. 30).

Während $C_6H_6FeCNER_3^+$ und $C_6H_6Fe^+$ in einfacher Weise unter Eliminierung von C_6H_6 weiterfragmentieren, wird im Falle von $C_7H_8FeCNER_3^+$ und $C_7H_8Fe^+$ gemäß,



eine Gerüstverengung zum komplex gebundenen Cyclopentadienylring beobachtet (Tab. 30). Speziell in den Massenspektren der Cycloheptadienderivate werden zusätzlich die Ionen $C_6H_6FeCNER_3^+$, $C_6H_6Fe^+$ bzw. $CH_2FeCNER_3^+$ und CH_2Fe^+ mit bemerkenswerter Intensität registriert, wobei der bevorzugten Bildung dieser Bruchstücke als treibende Kraft jeweils die Bildung von Benzol zuge-

Abb. 21: Olefinspezifische Fragmentierung von $C_8H_{14}FeCNSiMe_3^+$ ($C_8H_{14} = 2,5\text{-Dimethylhexadien-1,3}$)



schrieben werden kann. So unterliegt der komplex gebundene C_7H_{10} -Ligand der Eliminierung von Wasserstoff und CH_3 , was unter Gerüstumlagerung zu $C_6H_6FeCHER_3^+$ bzw. $C_6H_6Fe^+$ führt (Abb. 22). Während die Bildung dieser Ionen durch Abspaltung von CH_2 aus

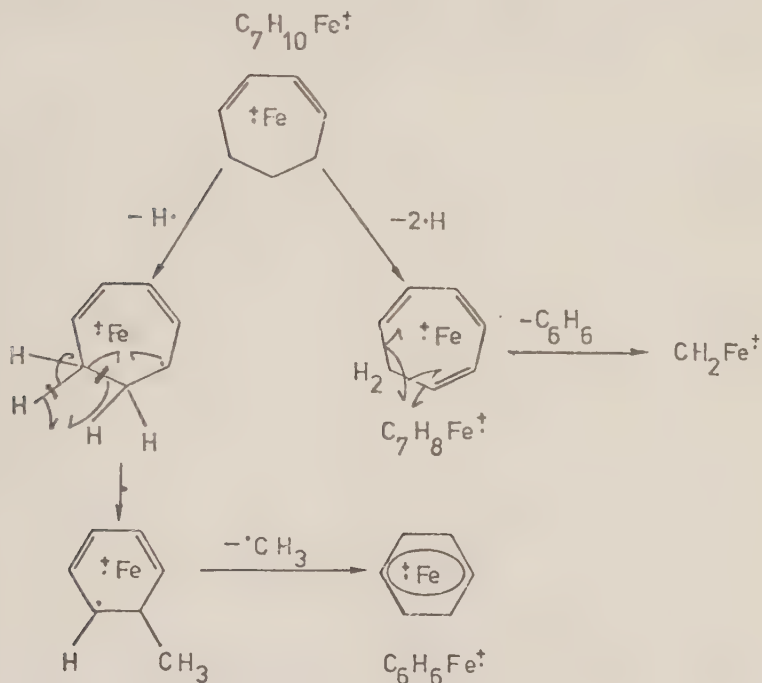
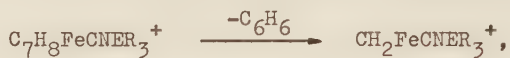


Abb. 22: Fragmentierung von $C_7H_{10}Fe^+$ zu $C_6H_6Fe^+$ und CH_2Fe^+
(C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3)

$C_7H_8FeCNER_3^+$ bzw. $C_7H_8Fe^+$ erfahrungsgemäß ausgeschlossen wird, ist dagegen eine Fragmentierung gemäß,



durchaus denkbar, womit die Fragmente $CH_2FeCNER_3^+$ und CH_2Fe^+ , im Sinne von Abb. 22, ihre Erklärung finden.

2. Diskussion der IR-Spektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ ($\text{olen} = \text{C}_4\text{H}_6 =$
Butadien, $\text{C}_5\text{H}_8 =$ Pentadien-1,3, $\text{C}_6\text{H}_8 =$ Cyclohexadien-1,3,
 $\text{C}_6\text{H}_{10} =$ Hexadien-1,3, $\text{C}_6\text{H}_{10} =$ 2,3-Dimethylbutadien, $\text{C}_7\text{H}_{10} =$
Cycloheptadien-1,3, $\text{C}_8\text{H}_{14} =$ 2,5-Dimethylhexadien-1,3; $\text{ER}_3 =$
 SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3)

Die kurzwelligen IR-Spektren der in CH_2Cl_2 gelösten Komplexe $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ ($\text{olen} = \text{C}_4\text{H}_6$, C_5H_8 , C_6H_8 , C_6H_{10} , C_6H_{10} , C_7H_{10} , C_8H_{14} ; $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3$, GeMe_3 , SnMe_3 , PbEt_3 ; siehe auch Tab. 29) zeigen jeweils drei charakteristische Absorptionen zwischen 2070 - 2048, 1979 - 1957 und 1940 - 1908 cm^{-1} (Tab. 31). Die kürzerwellige Bande kann jeweils der $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung, die beiden längerwelligen Banden den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zugeordnet werden. Damit lassen sich sämtliche Verbindungen eindeutig als Isonitril-dicarbonyl-Komplexe charakterisieren¹⁰⁴⁾. Zum Vergleich sind auch die zum Teil schon publizierten $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Methylisonitril-derivate^{24,30)} in Tab. 31 aufgenommen.

Während die Lagen der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen nahezu unabhängig von der Art des Isonitrilliganden sind, zeigt sich für die $\nu(\text{CN})$ -Bande in den Alkyl-isonitril-derivaten eine kurzwellige Verschiebung um ca. 100 cm^{-1} gegenüber denjenigen in den Silyl-, Germyl- und Stannyl-isonitril-Komplexen. Dies zeigt deutlich, daß die CNSiMe_3 -, CNGeMe_3 - und CNSnMe_3 -Liganden im wesentlichen das gleiche Donator-

Tab. 31: $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen in den IR-Spektren von $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ und $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3$, GeMe_3 , SnMe_3 und PbEt_3); Lsg./ CH_2Cl_2 , cm^{-1}

Olefinligand	Komplex	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
Butadien	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^{30)}$	2165 st	1987 sst 1930 sst
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2070 st	1979 sst 1940 sst
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2056 st	1973 sst 1932 sst
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2070 st	1975 sst 1928 sst
Pentadien-1,3	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^{24)}$	2162 st	1983 sst 1927 sst
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2060 st	1970 sst 1930 sst
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2065 st	1969 sst 1922 sst
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2059 st	1967 sst 1918 sst
Cyclohexadien-1,3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^{30)}$	2163 st	1983 sst 1927 sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2060 st	1970 sst 1930 sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2055 st	1967 sst 1929 sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2059 st	1963 sst 1915 sst
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNPbEt}_3$	2053 st	1961 sst 1908 sst
Hexadien-1,3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^{24)}$	2160 st	1980 sst 1925 sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2060 st	1971 sst 1931 sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2059 st	1967 sst 1919 sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2058 st	1963 sst 1917 sst
2,3-Dimethylbutadien	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^{24)}$	2156 st	1980 sst 1923 sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2057 st	1971 sst 1930 sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2055 st	1963 sst 1918 sst
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2054 st	1963 sst 1914 sst
Cycloheptadien-1,3	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^{24)}$	2154 st	1973 sst 1918 sst
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2055 st	1977 sst 1927 sst
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2050 st	1967 sst 1919 sst
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2048 st	1957 sst 1911 sst

Fortsetzung Tab. 31:

Olefinligand	Komplex	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
2,5-Dimethyl- hexadien-1,3	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^{24)}$	2158 st	1978 sst 1920 sst
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2058 st	1970 sst 1930 sst
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	2061 st	1965 sst 1920 sst
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2049 st	1959 sst 1912 sst

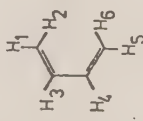
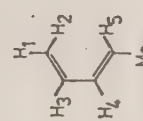
Acceptor-Vermögen bezüglich der Fe-C-Bindung besitzen wie Alkylisonitrile, daß jedoch die SiMe_3 -, GeMe_3 - und SnMe_3 -Gruppen aufgrund der möglichen $d\pi - p\pi^*$ Wechselwirkungen mit dem Stickstoff zu einer Schwächung der CN-Bindung führen.

3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ (olen =
 C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien
-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien,
 C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien
-1,3; ER_3 = SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3)

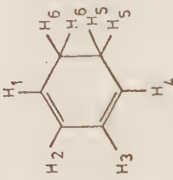
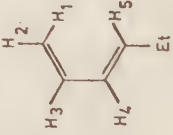
Nachdem der $\text{Fe(CO)}_2\text{CNER}_3$ -Teil der neuen Komplexe durch die IR-Spektren charakterisiert wurde, zeigen die ^1H -NMR-Spektren der genannten Verbindungen, daß bei der Silylierung, Germylierung und Stannylierung der entsprechenden Olefin-cyano-dicarbonylferrat-Anionen die η^4 -gebundenen Olefinliganden strukturell unverändert geblieben sind. Man beobachtet nämlich für die Dien-systeme dieser Isonitrilverbindungen sowohl die gleiche Anzahl von Signalgruppen, als auch die gleiche Multipllettstruktur wie in den vergleichbaren Tricarbonylkomplexen olenFe(CO)_3 (Tab. 32). Darüberhinaus findet man in den Spektren von $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ jeweils ein scharfes Singulett für die Methylprotonen der verschiedenen Isonitrilliganden (Tab. 32) ¹⁰⁴⁾. Um einen sinnvollen Vergleich der ^1H -NMR-Spektren aller bisher synthetisierten Olefin-dicarbonyl-isonitril-eisen(0)-Komplexe zu ermöglichen, sind in Tab. 32 zusätzlich die Daten der CNRMe -Derivate ^{24,30)} aufgenommen worden.

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen für die Protonen der einzelnen Olefinliganden in den Tricarbonylkomplexen

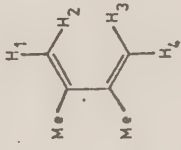
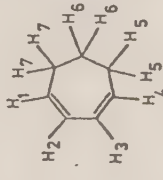
Tab. 32: ^1H -NMR-Resonanzfrequenzen von $\text{olenFe}(\text{CO})_3$, $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ und $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3$, GeMe_3 , SnMe_3) in CDCl_3 . Chemische Verschiebung in ppm (δ) rel. TMS

Olefinligand	Komplex	Zuordnung und chemische Verschiebung				
		H3/4	H1/5	H2/6	NMe/ER ₃	
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ a)	5,37 (M,2H)	1,80 (D,2H)	0,22 (D,2H)	--	
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ b) 30)	5,34 (M,2H)	1,44 (D,2H)	-0,10 (D,2H)	3,44 (S,3H)	
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ c)	5,71 (M,2H)	1,78 (D,2H)	0,24 (D,2H)	0,55 (S,9H)	
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	5,10 (M,2H)	1,23 (D,2H)	-0,35 (D,2H)	0,38 (S,9H)	
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$ c)	5,74 (M,2H)	1,85 (D,2H)	0,27 (D,2H)	1,03 (S,9H)	
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$	5,23 (M,2H)	1,65 (D,1H)	1,43 (D,3H)	1,05 (M,1H)	0,22 (D,1H)
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ 24)	4,94 (M,2H)	1,26 (D,1H)	1,26 (D,3H)	0,61 (M,1H)	-0,20 (D,1H)
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	5,01 (M,2H)	1,75 (D,1H)	1,26 (D,3H)	0,69 (M,1H)	-0,18 (D,1H)
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$	4,95 (M,2H)	1,78 (D,1H)	1,28 (D,3H)	0,58 (D,1H)	-0,20 (D,1H)
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	4,93 (M,2H)	1,75 (D,1H)	1,23 (D,3H)	0,50 (D,1H)	-0,26 (D,1H)

Fortsetzung Tab. 32:

Olefinligand	Komplex	Zuordnung und chemische Verschiebung				
		H2/3	H1/4	H5/6	NMe/ER ₃	
	$C_6H_8Fe(CO)_3$ a)	5,25 (M,2H)	3,20 (M,2H)	1,65 (M,4H)	--	--
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNMe_3$ 30)	5,11 (M,2H)	2,84 (M,2H)	1,53 (M,4H)	3,28 (S,3H)	
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNSiMe_3$ c)	5,30 (M,2H)	2,96 (M,2H)	1,65 (M,4H)	0,38 (S,9H)	
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNGeMe_3$	5,15 (M,2H)	2,88 (M,2H)	1,69 (M,4H)	0,73 (S,9H)	
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNSnMe_3$ c)	5,27 (M,2H)	2,86 (M,2H)	1,59 (M,4H)	0,65 (S,9H)	
		H3/4	H2/Et/H5	H1	NMe/ER ₃	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_3$	5,12 (M,2H)	1,81 - 0,86 (M,7H)	0,20 (D,1H)	--	--
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe_3$ 24)	4,95 (M,2H)	1,72 - 0,41 (M,7H)	-0,32 (D,1H)	3,17 (S,3H)	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	4,95 (M,2H)	1,60 - 0,53 (M,7H)	-0,25 (D,1H)	0,15 (S,9H)	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	4,85 (M,2H)	1,58 - 0,52 (M,7H)	-0,41 (D,1H)	0,38 (S,9H)	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	4,88 (M,2H)	1,60 - 0,55 (M,7H)	-0,35 (D,1H)	0,40 (S,9H)	

Fortsetzung Tab. 32:

Olefinligand	Komplex	Zuordnung und chemische Verschiebung				
		Me	H1/4	H2/3	NMe/ER ₃	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_3$	2,23 (S,6H)	1,80 (D,2H)	0,20 (D,2H)	--	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe_3$ 24)	1,87 (S,6H)	1,11 (D,2H)	-0,52 (D,2H)	3,11 (S,3H)	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	1,95 (S,6H)	1,21 (D,2H)	-0,40 (D,2H)	0,11 (S,9H)	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	1,98 (S,6H)	1,18 (D,2H)	-0,43 (D,2H)	0,44 (S,9H)	
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	1,95 (S,6H)	1,15 (D,2H)	-0,47 (D,2H)	0,50 (S,9H)	
		H2/3	H1/4	H5/7	H6	NMe/ER ₃
	$C_7H_{10}Fe(CO)_3$	5,25 (M,2H)	2,94 (M,2H)	1,83 (M,4H)	1,25 (M,2H)	--
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNMe_3$ 24)	4,96 (M,2H)	2,45 (M,2H)	1,62 (M,4H)	1,07 (M,2H)	3,11 (S,2H)
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	5,03 (M,2H)	2,60 (M,2H)	1,76 (M,4H)	1,20 (M,2H)	0,20 (S,9H)
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	5,02 (M,2H)	2,57 (M,2H)	1,74 (M,4H)	1,20 (M,2H)	0,68 (S,9H)
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	5,01 (M,2H)	2,51 (M,2H)	1,70 (M,4H)	1,20 (M,2H)	0,50 (S,9H)

Fortsetzung Tab. 32:

Olefinligand	Komplex	Zuordnung und chemische Verschiebung						
		H3	Me ^a	H1/5	Me ^{b,c}	H4	H2	NMe/DR-3
	$C_8H_{14}Fe(CO)_3$	5,05 (D, 1H)	1,98 (S, 3H)	1,46 (M, 2H)	0,87 (D, 6H)	0,47 (D, 1H)	0,11 (D, 1H)	--
	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe_3$ 24)	4,83 (D, 1H)	1,98 (S, 3H)	1,27 (M, 2H)	0,92 (D, 6H)	0,10 (D, 1H)	-0,20 (D, 1H)	3,20 (S, 3H)
	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	4,83 (D, 1H)	1,95 (S, 3H)	1,18 (M, 2H)	0,86 (D, 6H)	0,14 (D, 1H)	-0,20 (D, 1H)	0,14 (S, 9H)
	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	4,86 (D, 1H)	1,99 (S, 3H)	1,27 (M, 2H)	0,88 (D, 6H)	0,44 (D, 1H)	-0,16 (D, 1H)	0,44 (S, 9H)
	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	4,87 (D, 1H)	1,98 (S, 3H)	1,24 (M, 2H)	0,91 (D, 6H)	0,46 (D, 1H)	-0,14 (D, 1H)	0,46 (S, 9H)

a) Solvens: CCl_4 (int. TMS); b) Solvens: D_6 -Aceton; c) Solvens D_6 -Benzol;

olenFe(CO)₃ und diejenigen in den entsprechenden Isonitrilderivaten olenFe(CO)₂CNMe bzw. olenFe(CO)₂CNER₃ (ER₃ = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃), so zeigt sich eine unterschiedliche Beeinflussung vergleichbarer Protonen. So erwartet man grundsätzlich beim Ersatz einer CO-Gruppe durch eine CNMe- bzw. CNER₃-Gruppe eine geringe Hochfeldverschiebung der einzelnen Protonensignale. Während die H-Atome, die nicht direkt am koordinativ gebundenen Dienteil sitzen, tatsächlich nur um maximal 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben werden, beobachtet man für die Protonen, die an den koordinativ gebundenen C-Atomen sitzen, teilweise Hochfeldverschiebungen bis zu 0,72 ppm. Dabei werden die Protonen in 1,4-Stellung des Diengerüsts stets mehr beeinflusst.

Wie aus den Röntgenstrukturanalysen von C₄H₆Fe(CO)₃¹⁰⁷⁾ und C₆H₈Fe(CO)₂CNEt⁶⁴⁾ hervorgeht, ist das Eisenatom in beiden Fällen quadratisch-pyramidal von den jeweiligen Liganden umgeben. Solche fünffach koordinierten d⁸-Systeme besitzen nach MO-Berechnungen¹⁰⁸⁾ Fragmentorbitale, deren größte Elektronendichten hauptsächlich die basalen Liganden beeinflussen. Damit erscheint es plausibel, daß bei Ersatz einer CO- durch eine CNMe- bzw. CNER₃-Gruppe die Protonen der Olefinsysteme in 1,4-Stellung durch eine verstärkte Wechselwirkung mit dem ψ_3 des Diensystems, hervorgerufen durch das höhere Donatorvermögen des Isonitrilliganden, wesentlich stärker abgeschirmt werden, als die Protonen in 2,3-Position.

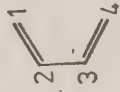
4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ (olen =
 C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien
 -1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien,
 C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien
 -1,3; $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$)

Die ^{13}C -PFT-Spektren der neuen Olefin-isonitril-dicarbonyl-Verbindungen mit Butadien, Pentadien-1,3, Cyclohexadien-1,3, 2,3-Dimethylbutadien und Cycloheptadien-1,3 als Liganden zeigen neben den Signalen für die CO-Liganden (δCO : 223 - 214 ppm) und die CNER_3 -Gruppen (δCN : 197,6 - 183,4 ppm) die charakteristischen Linien komplexgebundener Olefinliganden (Tab. 33). Sämtlichen ^{13}C -Spektren dieser Verbindungen ist weiterhin eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit gemeinsam, wie sie bereits bei den entsprechenden Cyano-carbonylferraten $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ (olen = verschiedene 1,3-Diene) beobachtet wurde ²²⁾. Es treten nämlich bei tiefen Temperaturen sowohl für den $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ -Rest als auch für den Dienteil der Komplexe zusätzliche Linien auf.

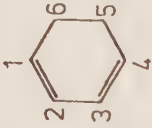
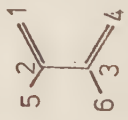
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ -Teil

Während bei Temperaturen über 250 K in den Spektren der genannten Verbindungen für den $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ -Rest ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$) jeweils 1 CO- und 1 CN-Signal auftritt, findet man unterhalb von 230 K bei allen Komplexen eine Aufspaltung der CO und im

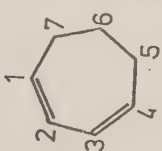
Tab. 33: ^{13}C -NMR-Resonanzfrequenzen von $\text{oleinFe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$); Lösung in D_8 -Toluol; chemische Verschiebung in ppm (δ) rel. TMS; ^{13}C -H-Kopplungskonstanten (Hz)

Olefinligand	Komplex	T(K)	CO	CN	C2/3	C1/4	ER ₃		
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSiMe}_3$	298	216,3	195,8	85,2 (D, 166)	39,1 (T, 160)	0,1 (Q, 120)		
		202	220,6 214,5	191,9	85,8 84,4	41,4 35,8	-0,3		
		298	217,9	189,6	85,2 (D, 172)	38,9 (T, 167)	1,4 (Q, 127)		
		203	221,6 215,6	184,5	86,0 84,4	41,4 35,8	0,8		
		298	217,9	188,9	84,8 (D, 173)	32,3 (T, 161)	-3,5 (Q, 130)		
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSnMe}_3$	201	223,0 216,7	183,4	84,8 83,1	38,9 32,8	-3,4		
Olefinligand	Komplex	T(K)	CO	CN	C2	C3	C4	C5	ER ₃
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSiMe}_3$	298	217,5	196,5	89,6 (D, 158)	81,2 (D, 174)	55,5 (D, 161)	38,4 (T, 150)	19,6 ⁴⁾ (Q, 129)
		203	221,1 215,6 215,1	193,8 193,3	89,9 88,8	81,7 80,6	56,4 53,6	41,0 36,1	19,7 -0,3
		298	217,5	190,3	91,6 (D, 157)	82,5 (D, 172)	55,0 (D, 157)	38,3 (T, 154)	19,2 ⁴⁾ (Q, ---)
		210	221,9 216,4 215,8	186,0 185,6	92,2 90,3	83,6 82,1	57,6 54,1	42,2 36,5	20,1 1,6
		298	218,6	190,2	89,2 (D, 163)	80,4 (D, 169)	53,8 (D, 157)	37,6 (T, 155)	18,4 ⁴⁾ (Q, 126)
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSnMe}_3$	202	222,9 217,3 217,0	184,6 184,2	89,5 87,1	81,2 78,9	55,1 50,9	40,2 33,8	----- ⁴⁾ -2,5

Fortsetzung Tab. 33:

Olefinligand	Komplex	T(K)	CO	CN	C2/3	C1/4	C5/6	ER ₃
C_6H_8 	$C_6H_8Fe(CO)_2CNSiMe_3$	298	216,6	197,7	85,6 (D,168)	60,2 (D,156)	24,9 (T,127)	0,1 (Q,120)
		180	220,1 215,2	194,0	85,6**	62,4 57,6	24,8	-0,1
		298	217,4	190,8	85,5 (D,168)	59,2 (D,156)	25,1 (T,127)	1,4 (Q,129)
		186	221,6 216,6	186,6	85,6**	63,5 56,9	25,0	1,0
		298	218,3	190,1	85,7 (D,166)	59,1 (D,152)	25,1 (T,127)	-3,1 (Q,132)
C_6H_{10} 	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	298	216,6	197,0	98,3 (S,---)	42,3 (T,153)	20,9 (Q,125)	0,4 (Q,129)
		189	220,3 214,7	194,8	98,3	44,6 40,2	20,9	-0,1
		298	217,4	190,7	97,7 (S,---)	41,8 (T,156)	20,8 (Q,127)	1,5 (Q,129)
		191	221,3 215,6	187,2	97,5	44,3 39,1	20,9	1,1
		298	218,4	189,9	97,7 (S,---)	41,8 (T,156)	21,0 (Q,127)	-2,8 (Q,131)
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	192	222,2 216,5	185,6	97,5	44,6 38,5	21,0	-3,0

Fortsetzung Tab. 33:

Olefinligand	Komplex	T(K)	CO	CN	C2/3	C1/4	C5/7	C6	ER ₃
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2GaSiMe_3$	298	216,1	197,6	87,9 (D, 171)	57,0 (D, 139)	28,8 (T, 135)	24,7 ^{*)} (T, 140)	0,1 (Q, 122)
		210	220,9 214,8	194,5	89,0 87,9	59,4 54,7	28,6	24,7	-0,5
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2GaGeMe_3$	298	217,2	191,5	87,9 (D, 164)	56,3 (D, 142)	28,9 (T, 127)	25,0 ^{*)} (T, 126)	1,4 (Q, 127)
		212	221,7 215,5	186,6	89,1 87,4	59,2 53,3	29,0	25,0	0,9
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2GaSnMe_3$	298	217,9	191,1	88,1 (D, 156)	56,0 (D, 142)	28,9 (T, 127)	25,6 (T, 120)	-2,7 (Q, 129)
		211	222,6 216,3	184,9	89,4 87,2	59,2 52,4	28,9	25,1	-2,8

*¹) teilweise vom Solvens verdeckt; **¹) breite Signale;

Fälle der Pentadien-Komplexe auch der CN-Signale (Tab. 33). Damit zeigen die Silyl-, Germyl- und Stannyl-isonitril-derivate $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ zunächst ein den $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ -Komplexen analoges Verhalten^{109,110}), wie es auch schon beim $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$ ⁶⁴) beschrieben wurde. Das Auftreten von zwei CO-Signalen gleicher Intensität in den Tieftemperaturspektren der Butadien-, Cyclohexadien-, 2,3-Dimethylbutadien- und Cycloheptadien-Verbindungen läßt sich in Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturen von $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹⁰⁷) und $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$ ⁶⁴) damit erklären, daß die beiden CO-Gruppen in der quadratisch-pyramidalen Umgebung des Eisens je eine basale und eine apikale Stellung einnehmen (Abb. 23). Dabei kann jeweils das CO-Signal bei tieferem Feld (223 - 220,1 ppm) dem apikal stehenden und das bei höherem Feld (217,4 - 214,5 ppm) dem basal stehenden CO-Liganden zugeordnet werden (Tab. 33; Abb. 23 und 24).

Lediglich bei den 1,3-Pentadienderivaten $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$) beobachtet man drei CO- und zwei CN-Signale (Tab. 33). Da das Pentadien als einziges der hier untersuchten Olefine keine Spiegelebene besitzt, sind bei tiefen Temperaturen formal zwei Isomere mit apikalem CO-Liganden möglich (Abb. 24), woraus sich für die CO- und CNER_3 -Gruppen insgesamt drei bzw. zwei magnetisch nicht äquivalente Positionen ergeben.

Auch hier erscheint eine Zuordnung des am stärksten entschirmten Signals bei 221,1 - 222,9 ppm zu den apikalen CO-Liganden als sinnvoll, jedoch ist es schwierig abzuschätzen, ob sich die Methylgrup-

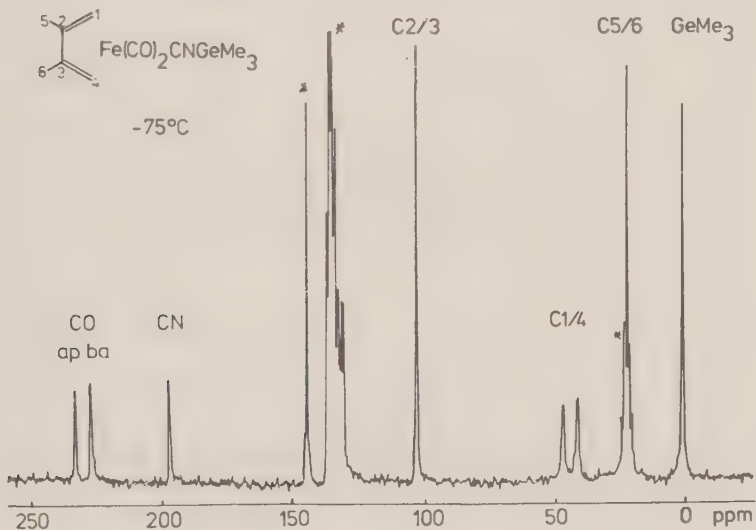
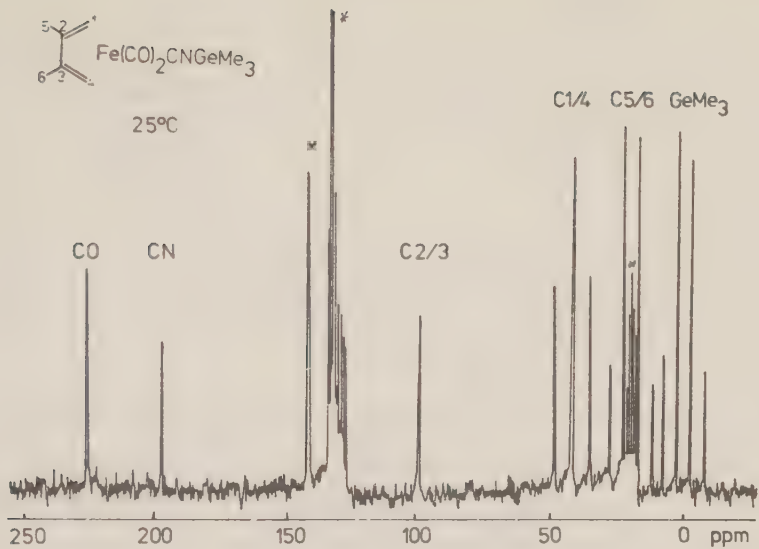


Abb. 23: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$ (C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien) in D_8 -Toluol* bei 25°C (^1H nicht entkoppelt) und -75°C (^1H entkoppelt)

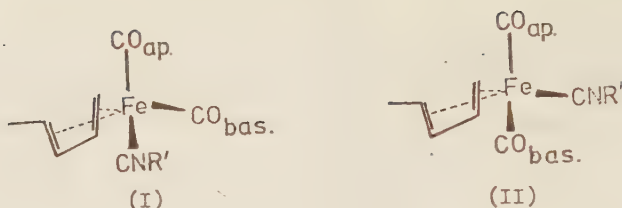


Abb. 24: Isomere bei den $C_5H_8Fe(CO)_2CNER_3$ -Komplexen bei tiefer Temperatur ($R' = ER_3 = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3$)

pe des Pentadiens stärker abschirmend auf die trans- oder cis-Position in der Basis der Pyramide auswirkt. Bemerkenswert sind in der Pentadienreihe noch die unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen der Austauschvorgänge zwischen den beiden basalen Positionen der quadratischen Pyramide bzw. den basalen und der apikalen Position. Während der Austauschvorgang für das apikal stehende CO aufgrund der Frequenzdifferenz von ν_{ap}^{CO} zu ν_{bas}^{CO} bereits bei 223 K zu einem scharfen Signal führt, erhält man für die CO- und CNER₃-Liganden in den basalen Stellungen wegen der wesentlich kleineren Frequenzdifferenz von $\nu_{bas(I)}^{CO/CNER_3}$ zu $\nu_{bas(II)}^{CO/CNER_3}$ erst bei Temperaturen unter 210 K jeweils zwei scharfe Linien. Die relativen Intensitäten verhalten sich dabei wie 2 : 1 : 1 : 1 : 1 ($\delta_{ap}^{CO} : \delta_{bas(I)}^{CO} : \delta_{bas(II)}^{CO} : \delta_{bas(I)}^{CN} : \delta_{bas(II)}^{CN}$), wobei sich dieses Verhältnis beim weiteren Abkühlen jedoch als stark temperaturabhängig erweist (Tab. 33; Abb. 25). Welches der beiden Isomere I bzw. II (Abb. 24) hierbei bevorzugt wird, kann aus den experimentellen Daten nicht entschieden werden.



Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der ^{13}C O- und ^{13}CN -Signale von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSiMe}_3$ (C_5H_8 = Pentadien-1,3)

Die chemischen Verschiebungen für die CO-Resonanzsignale liegen bei sämtlichen Komplexen in dem für Eisencarbonylverbindungen typischen Bereich, wobei das gemittelte CO-Signal bei Raumtemperatur erwartungsgemäß um ca. 1 - 2 ppm gegenüber dem Signal für das basale CO nach tieferem Feld verschoben ist, während der Frequenzabstand zum apikalen CO stets doppelt so groß ist. Da die CN-Signale alle bei tiefem Feld auftreten, ergibt sich daraus eindeutig, daß in sämtlichen Komplexen eine Isonitrilgruppierung mit einer $\text{Fe} - \text{C} - \text{N} - \text{ER}_3$ Verknüpfung vorliegt. Dabei ist in der Reihe vom SiMe_3 - über das GeMe_3 - zum SnMe_3 -Derivat stets eine Verschiebung des CN-Signals nach höherem Feld zu beobachten was mit der zunehmenden Abschirmung durch diese Metalle zu erklären ist. Dieser Effekt führt zu einer geringfügigen Entschirmung der CO-Liganden, deren Signale in dieser Reihe eine Tieffeldverschiebung erfahren. Neben den ^{13}CO - und ^{13}CN -Signalen wird der $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ -Teil dieser Komplexe noch durch ein charakteristisches Quartett der Methylgruppen in den nicht entkoppelten Spektren gekennzeichnet, dessen chemische Verschiebung nahezu temperaturunabhängig ist (Tab. 33).

Dien-Teil

Sämtlichen Komplexen $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ ist neben dem $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNER}_3$ -Rest der Dienteil der C-Atome 1 - 4 im olefinischen Liganden gemeinsam (Tab. 33). Die drei acyclischen und zwei cyclischen Olefinliganden unterscheiden sich formal durch verschiedene am Butadien-

gerüst gebundene gesättigte Kohlenstoffgruppierungen, die nicht an der Koordination des Metalls beteiligt sind. Die Zuordnung der einzelnen Ligandsignale konnte mit Hilfe der nicht entkoppelten Spektren getroffen werden. Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten (Tab. 33) liegen in dem für die Olefinmetallkomplexe erwarteten Bereich, wobei speziell die inneren C-Atome des Dienteiles C2/3 stets bei tieferem Feld als die äußeren C-Atome C1/4 erscheinen, womit sich sämtliche Verbindungen als typische Vertreter der Dien-eisencarbonyl-Komplexe erweisen.

Gegenüber den Spektren bei Raumtemperatur erhöht sich in den Tieftemperaturspektren die Anzahl der Linien für die C-Atome der Olefinliganden, dabei ist in einigen Fällen eine Verdopplung der Signale zu beobachten (Tab. 33).

Bei den Komplexen $\text{oleinFe(CO)}_2\text{NER}_3$ mit Butadien, Cyclohexadien-1,3, 2,3-Dimethylbutadien und Cycloheptadien-1,3, deren Olefinliganden eine Spiegelebene besitzen, sind infolge des langsamen Austauschprozesses bei tiefen Temperaturen sämtliche Kohlenstoffatome dieser Liganden nicht mehr äquivalent und sollten demnach unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen. Während dies bei den Dienkohlenstoffatomen C1/4 in allen Fällen gut zu beobachten ist, findet man bei C2/3 nur in einigen Fällen diese Signalaufspaltung. Dagegen tritt bei den übrigen C-Atomen C5 -C7, die nicht an der Koordination des Eisens beteiligt sind, keine Aufspaltung der Resonanzlinien auf. Dies kann damit gedeutet wer-

den, daß experimentell die niedrigeren Koaleszenztemperaturen für die inneren Kohlenstoffatome C2/3 bzw. die C-Atome C5 - C7 bei diesen Verbindungen nur teilweise bzw. gar nicht erreicht werden, was im übrigen in den limitierten Spektren der Butadien- und Cycloheptadien-Verbindungen durch die größeren Frequenzabstände der ^{13}C -Signale für die Atome C1/4 bestätigt wird, da diese etwa doppelt so groß sind, wie die von C2/3 (Tab. 33). Bei den Pentadienderivaten, deren Olefinligand keine Spiegelebene besitzt, zeigt sich in den Tieftemperaturspektren für die ^{13}C -Resonanzen des Dienliganden ein den ^{13}CO - und ^{13}CN -Signalen analoges Verhalten. Infolge der zusätzlichen Isomeriemöglichkeit gemäß Abb. 24 sind für die fünf C-Atome des C_5H_8 insgesamt zehn Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren dieser Komplexe zu erwarten. Tatsächlich werden neun Signale gefunden, wobei auch hier wahrscheinlich die Koaleszenztemperatur für C5 nicht erreicht wurde (Tab. 33).

Dynamisches Verhalten

Das dynamische Verhalten von Dien-eisentricarbonyl-Komplexen wurde in einer Reihe von Arbeiten anhand ihrer NMR-Spektren ausführlich beschrieben (109-112). Diese Tricarbonylverbindungen zeigen alle fluktuierendes Verhalten (Nonrigidity), das formal durch eine Pseudorotation des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Restes relativ zum Diensystem beschrieben werden kann (80,110,113,114). Die Abhängigkeit dieser Pseudorotation von der elektronischen Struktur des Diensystems,

die etwa durch Variation elektronenziehender Substituenten oder durch Heterodiene verändert werden kann, ist gut untersucht ¹¹⁵⁻¹²⁰). Dagegen sind bis auf ³¹P-NMR-Untersuchungen ^{112,121}) keine ¹³C-Arbeiten bekannt, die den Einfluß einer Fe(CO)₂L-Gruppe (L ≠ CO) auf den Mechanismus dieser Ligandenbewegung beschreiben. Dies mag unter anderem damit zusammenhängen, daß von Verbindungen des Typs olenFe(CO)₂L (olen = 1,3-Dien; L = einzähniger Ligand ≠ CO) bisher nur P-, As- und Sb-substituierte Derivate bekannt sind ^{119,121-124}). Dabei werden bislang für den Ligandenaustausch drei Prozesse diskutiert, nämlich einmal eine Drehung des Dien- bzw. Fe(CO)₃- oder Fe(CO)_{3-x}L_x-Restes (L = P-Ligand, x = 1-3) ^{109,112,125}) oder eine Art Berry-Pseudorotation ^{87,111}) bzw. Turnstile-Rotation ⁸⁸). Inwieweit das dynamische Verhalten der olenFe(CO)₂CNER₃-Verbindungen durch einen dieser Mechanismen zu beschreiben ist, zeigen deren ¹³C-Spektren.

Dazu wurden zunächst die ΔG[‡]-Werte auf der Basis der temperaturabhängigen ¹³CO-Signale bestimmt (Tab. 34), wobei die Annahme von ΔS[‡] = 0 dadurch gerechtfertigt scheint, daß an ähnlichen Olefin-eisentricarbonylen eine gute Übereinstimmung zwischen den nach der Eyring-Gleichung berechneten und den näherungsweise ermittelten Aktivierungsparametern besteht ¹¹⁰).

Bei den Olefin-isonitril-eisendicarbonyl-Komplexen zeigen sich nur relativ geringe Unterschiede in den ΔG[‡]-Werten (Tab. 34). Geht man vom Derivat mit dem einfachsten Olefingerüst, dem Butadien, aus,

Tab. 34: Koaleszenztemperaturen des CO-Austausches in Olefin-isonitril-eisen-dicarbonylen

Olefin	Komplex	T _c (K)	ΔG [‡] (KJ/mol)
Butadien	C ₄ H ₆ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	212	41,0
	C ₄ H ₆ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	216	41,9
	C ₄ H ₆ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	218	42,3
Pentadien-1,3	C ₅ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	233	45,2
	C ₅ H ₈ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	235	45,6
	C ₅ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	236	46,1
Cyclohexadien-1,3	C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	180	35,2
	C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	185	36,0
	C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	193	37,3
2,3-Dimethylbutadien	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	209	40,6
	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	216	41,9
	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	219	42,7
Cycloheptadien-1,3	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	223	43,1
	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	225	43,5
	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	228	44,0

so zeigt sich, daß zusätzliche Methylgruppen an den inneren C-Atomen C2/3 des Diens keinen Einfluß auf ΔG[‡] haben, dagegen erhöht eine Methylgruppe am äußeren C4-Atom, beispielsweise bei den C₅H₈-Derivaten, die Energiebarriere um ca. 4 KJ/mol. Die kleinsten ΔG[‡]-Werte von 35,2 - 37,3 KJ/mol ± 1,4 ergeben sich bei den Cyclohexadienverbindungen, was in gutem Einklang mit dem beim C₆H₈Fe(CO)₃ gefundenen ΔG[‡] von 38,5 KJ/mol steht ¹¹⁰⁾ (Tab. 34

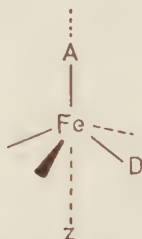
und 35). Daraus ergibt sich weiterhin, daß bei Ersatz einer CO-Gruppe durch ein Isonitril die Energiebarriere für den Ligandenaustausch in diesen Komplexen kaum beeinflußt wird. Weiter zeigt sich, daß SiMe_3 -, GeMe_3 - und SnMe_3 -reste am Stickstoff keinen merklichen Einfluß auf die $\Delta G^\ddagger$ -Werte haben, wie aus einem Vergleich der Daten von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ und den entsprechenden Isonitrilverbindungen zu entnehmen ist (Tab. 34 und 35).

Tab. 35: Aktivierungsparameter des CO-Austausches in Olefin-eisencarbonyl-Verbindungen

Olefin	Komplex	$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	Lit.
Butadien	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$	41,9	110
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PF}_3$	28,1 (E_a)	126
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})(\text{PF}_3)_2$	36,8	126
	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$	38,1	22
Pentadien-1,3	$[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$	43,1	22
Cyclohexadien-1,3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$	38,5	110
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PF}_3$	29,3	127

Das dynamische Verhalten dieser Isonitrilkomplexe wird somit ebenso wie das von $\text{olefinFe}(\text{CO})_{3-x}(\text{PF}_3)_x$ ($x = 1,2$) 112,126,127) nicht durch sterische Effekte beeinflußt. Vielmehr spielen elektronische Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle, wie dies bei

Komplexen mit nicht konjugierten Diensystemen beobachtet wurde ¹¹¹⁾. Mit der Elektronendichteverteilung läßt sich auch erklären, warum bei Dien-trifluorosphin-eisendicarbonyl-Verbindungen ¹¹²⁾ der PF_3 -Ligand stets die apikale Stellung in der quadratisch-pyramidalen Umgebung des Eisens einnimmt. Dagegen nehmen bei den anionischen $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ bzw. den neutralen Komplexen $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{Et}$ ⁶⁴⁾, ER_3) die CN^- bzw. CNR -Gruppen stets eine basale Position ein. Sowohl nach der Polaritätsregel ^{128,129)} als auch nach MO-Berechnungen von Hoffmann et al. ^{108,130)} erwartet man für pentakoordinierte d^8 -Metall-Komplexe mit quadratisch-pyramidalen Geometrie, daß σ -Donorliganden (D) die basalen Positionen besetzen. Dagegen sollten σ -Acceptoren (A) apikal stehen, da das HOMO-Orbital solcher ML_5 -Systeme eine hohe Elektronendichte in der z-Achse besitzt.



Nachdem das σ -Donatorvermögen in der Reihe $\text{PF}_3 < \text{CO} < \text{CNER}_3 < \text{CH}^-$ zunimmt, ist leicht zu erkennen, daß Olefin-isonitril-eisendicarbonyl-Verbindungen in Lösung eine konformative Ligandenanordnung mit basal stehendem Isonitril bevorzugen, wie dies auch

im Festzustand zu beobachten ist ⁶⁴⁾.

Aus den ¹³C-NMR-Spektren der Pentadienderivate $C_5H_8Fe(CO)_2CNER_3$ geht hervor, daß der Ligandenaustausch in Lösung scheinbar so erfolgt, daß die cyclische Anordnung der zwei CO- und des $CNER_3$ -Liganden im $Fe(CO)_2CNER_3$ -Teil des Komplexes erhalten bleibt .

In Abb. 26 sind dafür drei mögliche Ligandenaustausch-Mechanismen gezeigt. Demnach wird sowohl bei der Berry-Pseudorotation (BPR) als auch bei der Turnstile-Rotation (TR) (Abb. 26a) bzw. der Rotation des $Fe(CO)_2CNER_3$ -Restes relativ zum Dienteil (Abb. 26b) ein Übergangszustand durchlaufen, bei dem das Diensystem in der quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung formal eine Drehung um 180° ausgeführt hat. Die ¹³C-NMR-Spektren der hier diskutierten Isonitrilkomplexe geben jedoch keinen Hinweis auf einen solchen Übergangszustand mit apikal stehendem Isonitril.

Am Beispiel der Pentadienderivate zeigt sich, daß für den CO/ $CNER_3$ -Ligandenaustausch ein BPR-Mechanismus deshalb unwahrscheinlich ist, weil dabei zwei trigonal-bipyramidale Übergangszustände durchlaufen werden, die für 1,3-Diene aufgrund der dabei auftretenden Winkeldeformationen ungünstig sind ¹¹¹⁾ (Abb. 26a). Damit ist das dynamische Verhalten dieser Olefin-isonitril-eisendicarbonyl-Komplexe in Lösung am besten durch einen (2 + 3) TR-Mechanismus bzw. eine Drehung der beiden Molekülfragmente, des Dien- oder des $Fe(CO)_2CNER_3$ -Teiles relativ zueinander, zu be-

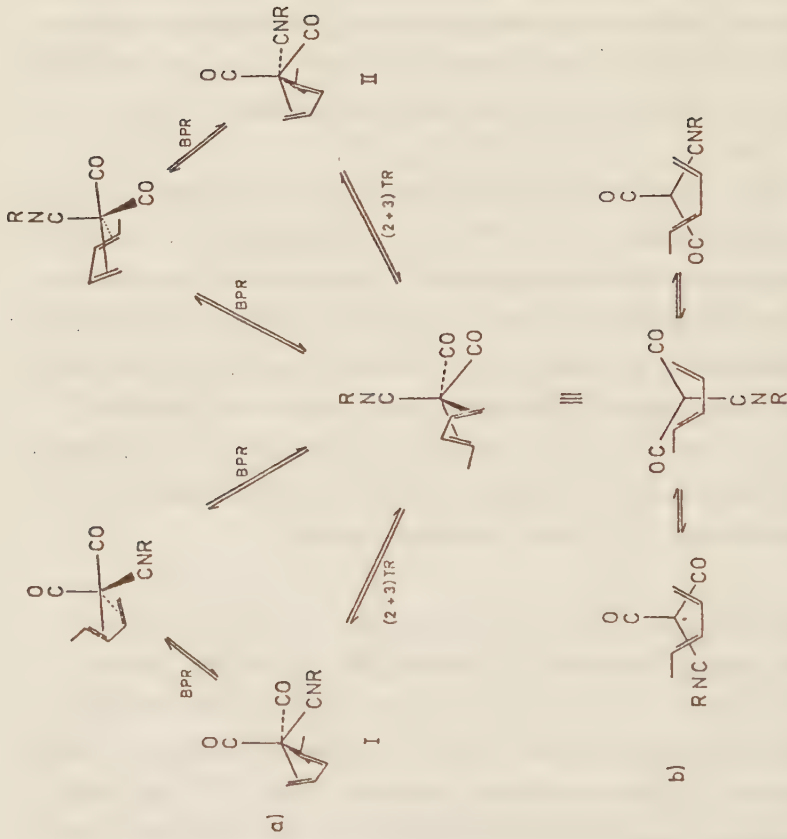
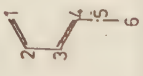
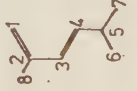


Abb. 26: Isomerisierungsmechanismen bei den $C_5H_8Fe(CO)_2(CN)R_3$ -Derivaten; a) Berry-Pseudorotation (BPR) bzw. Turnstile-Rotation (TR); b) Drehung des $Fe(CO)_2(CN)R_3$ -Restes relativ zum Dien

schreiben ¹³¹).

Von den Komplexen $\text{olenFe(CO)}_2\text{CNER}_3$ ($\text{olen} = \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{Hexadien-1,3}$, $\text{C}_8\text{H}_{14} = 2,5\text{-Dimethylhexadien-1,3}$; $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$) wurden nur entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Sie zeigen ebenfalls neben den Signalen für die CO- und CNER₃-Gruppen die charakteristischen Linien der komplex gebundenen Olefinliganden (Tab 36).

Tab. 36: ^{13}C -NMR-Resonanzfrequenzen von $\text{oleinFe}(\text{CO})_2\text{CHER}_3$ ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$); chemische Verschiebung in ppm (δ) rel. TMS

Olefin-ligand	Komplex	Solvens	CO	CN	C1	C2	C3	C4	C5	C6/7	C8	ER ₃
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSiMe}_3$	D ₈ -Toluol	216,4	197,6	36,0	87,7	80,6	65,8	28,6	17,6		-0,3
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHGeMe}_3$	CDCl_3	217,4	188,4	36,9	87,0	79,9	63,2	27,3	16,5		1,8
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSnMe}_3$	CDCl_3	217,7	188,5	36,8	86,9	79,8	62,7	27,3	16,5		-2,8
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSiMe}_3$	C_6D_6	216,7	197,4	32,4	97,7	87,1	69,0	34,7	25,6	26,5	0,4
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHGeMe}_3$	CDCl_3	217,4	187,9	33,1	96,9	86,1	68,2	32,5	24,6	26,4	1,7
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CHSnMe}_3$	CDCl_3	217,7	188,5	33,6	96,1	85,9	66,8	31,1	24,7	26,2	-2,2

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Umsetzungen werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäße werden Schlenk-Rohre oder stark-wandige Einschlußrohre verwendet. Die benutzten Lösungsmittel müssen absolutiert und N_2 -gesättigt sein. Bei der Säulenchromatographie wird Al_2O_3 (neutral) verwendet, das im Hochvakuum ausgeheizt werden muß.

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit folgenden Geräten aufgenommen:

MS	VARIAN CH-5 (70 eV)
IR	ZEISS IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer
1H -NMR	JEOL JNM-C-60 HL
^{13}C -NMR	JEOL JNM-PS-100 mit 12 K-Nicolet-Rechner Typ 1080
RÖNTGENSTRUKTUR	PHILIPS PW 1100 Vierkreisdiffraktometer

Bei den ^{13}C -NMR-Messungen werden die ^{13}C -Signale der jeweiligen Lösungsmittel als Standard benutzt und die Resonanzsignale der Verbindungen nach der Beziehung $\delta_{TMS} = \delta_{\text{Solvens}} - x_{\text{Solvens}}$ ($x =$

chemische Verschiebung des jeweiligen Solvens) ¹³²⁾ auf TMS als Standard bezogen.

Die Bestimmung von C, H, und N erfolgt durch automatische Mikroelementaranalyse. Zur Bestimmung der Metalle werden die Verbindungen entweder in der Parrbombe mit Na_2C_2 /Ethylenglykol ¹³³⁾ oder durch konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ bzw. rauch. HNO_3 aufgeschlossen.

2. Darstellung von $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$
Allyl für R = H; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für R = Me; M = Mn, Re)
und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$

Die zur Darstellung der Cyano-carbonylmetallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R} \text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für R = H; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für R = Me; M = Mn, Re) und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$ benötigten Ausgangsverbindungen $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹³⁴⁾, $\text{Na}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_5]$ ^{135,136)}, $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ ³⁶⁾, $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_5$ ⁴⁰⁾, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ ³⁶⁾, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$ ⁴⁰⁾, $\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_5$ ³⁶⁾, $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$ ³⁶⁾ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$ ^{41,42)} erfolgt nach literaturbekannten Methoden.

In Abweichung der von Abel und Moorehouse ^{39,40)} beschriebenen Darstellung von $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$ aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ¹³⁷⁾ und $\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{SnMe}_3$ ^{138,139)} wird zur Umgehung dieses mehrstufigen Syntheseweges eine Lösung von 381 mg (1 mmol) $\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_5$ in ca. 200 ml

Petrolether mit einer UV-Lampe bestrahlt. Wenn kein CO-Gas mehr freigesetzt wird (ca. 1h), wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der ölige Rückstand kann sowohl durch zweimalige Sublimation (Kühlfingertemperatur -60°C) oder durch Chromatographie (Al_2O_3 , Petrolether) vom mitentstehenden $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ gereinigt werden. Ausbeute ca. 63%.

Zur Darstellung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ (C_3H_5 = Allyl für R = H; C_4H_7 = 2-Methylallyl für R = Me; M = Mn, Re) werden die benzolischen Lösungen von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ bzw. $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_5$ und von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ im Einschlußrohr 12h lang auf $70 - 85^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die feinkristallinen, in C_6H_6 unlöslichen Salze, werden durch mehrmaliges Dekantieren und Waschen mit dem gleichen Solvens vom gut löslichen $(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$ und der Ausgangsverbindung gereinigt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum liegen die Salze analysenrein vor.

Zur Darstellung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$ werden die benzolischen Lösungen von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$ und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei Raumtemperatur 2h lang unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird der feinpulvrige Niederschlag abfiltriert, mit C_6H_6 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das lichtempfindliche und pyrophore $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$ zersetzt sich auch unter N_2 -Schutzgas sehr rasch.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind aus Tab. 37, die Analysenwerte der neuen Verbindungen aus Tab. 38 ersichtlich.

Tab. 37: Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Farben und Ausbeuten bei der Darstellung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R}(\text{CO})_3\text{CN}]$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$

Darstellung von	Einwaagen	Lösungsmittel (Benzol)	Reaktionsbedingungen	Farben	Ausbeuten
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	312mg/1,5mmol $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$	130ml	85°C/12h	gelb	84%
	274mg/1,5mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$				
	354mg/1,5mmol $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$	130ml	85°C/12h	gelb	84%
	274mg/1,5mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$				
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	333mg/1,5mmol $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$	130ml	85°C/12h	gelb	69%
	274mg/1,5mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$				
	375mg/1,5mmol $\eta^1\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_5$	130ml	85°C/12h	gelb	69%
	274mg/1,5mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$				
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	339mg/1,0mmol $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$	90ml	70°C/12h	hellgelb	87%
	183mg/1,0mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$				
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	353mg/1,0mmol $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$	90ml	70°C/12h	hellgelb	82%
	183mg/1,0mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$				
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$	92mg/0,5mmol $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$	120ml	25°C/2h	braun	37%
	92mg/0,5mmol $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$				

Tab. 38: Analysenwerte von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RE}(\text{CO})_3\text{CN}]$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R} = \text{In, Re}$) und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$

Komplex	Analysenwerte in % gef. (ber.)				
	C	H	N	Na	
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	37,26 (36,71)	2,47 (2,20)	23,83 (23,98)	6,33 (6,12)	9,76 (10,04)
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	39,41 (39,52)	3,03 (2,88)	22,51 (22,62)	5,49 (5,76)	9,54 (9,46)
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	23,55 (23,33)	1,63 (1,40)	51,81 (51,70)	3,80 (3,89)	6,21 (6,38)
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	25,38 (25,66)	2,27 (1,87)	49,71 (49,76)	3,44 (3,74)	6,14 (6,14)
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$	28,28 (29,45)	2,63 (2,47)	26,41 (27,38)	14,58 (13,74)	10,81 (11,27)

Die Metalle werden wie folgt bestimmt: Na flammenphotometrisch, Fe und In komplexometrisch, Re gravimetrisch als $\text{AsPh}_4\text{ReO}_4^{140}$).

3. Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$;
 $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}$
 $(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$

Zur Darstellung der Isonitrilkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CNMe}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ werden die entsprechenden Cyanometallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM(CO)}_3\text{CN}]$ bzw. $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CN}]$ in CH_3CN mit der äquimolaren Menge $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in C_6H_6 aufgenommen und filtriert. Die Festsubstanzen werden chromatographisch (Al_2O_3 , Aktivität I, Benzolfraktion) oder durch Kristallisation aus n-Hexan bei -50°C gereinigt. Während die Isonitrilkomplexe des Mangans und Rheniums mehrere Wochen haltbar sind, zersetzt sich $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe(NO)(CO)CNMe}$ rasch.

Die Alkylierung der Cyano-tricarbonylmetallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn(CO)}_3\text{CN}]$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$) gelingt anstelle von $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ auch mit MeJ in weitaus höheren Ausbeuten. Dazu wird eine Lösung der entsprechenden Cyano-tricarbonylmetallate des Mangans in CH_3CN mit einem großen Überschuß von MeJ 8h lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in C_6H_6 aufgenommen und entsprechend aufgearbeitet.

Einwaagen und Reaktionsbedingungen sind aus Tab. 39, Analysenergebnisse, Farben und Aggregatzustände aus Tab. 40 ersichtlich.

Tab. 39: Einwaagen und Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CMe}(\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl})$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CMe}$

Darstellung von	Einwaagen		Reaktionsbedingungen	Ausbeuten
	Glyanocarbonylmetallat	$[\text{Me}_3\text{O} \text{BF}_4]/\mu\text{eJ}$		
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CMe}$	$344\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	$222\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $[\text{Me}_3\text{O} \text{BF}_4]$	$25^\circ\text{C}/5\text{min}$	42%
	$344\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	$1420\text{mg}/10\text{mmol}$ MeJ	$81^\circ\text{C}/8\text{h}$	94%
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CMe}$	$365\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	$222\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $[\text{Me}_3\text{O} \text{BF}_4]$	$25^\circ\text{C}/5\text{min}$	37%
	$365\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	$1420\text{mg}/10\text{mmol}$ MeJ	$81^\circ\text{C}/8\text{h}$	86%
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CMe}$	$360\text{mg}/1,0\text{mmol}$ $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	$148\text{mg}/1,0\text{mmol}$ $[\text{Me}_3\text{O} \text{BF}_4]$	$25^\circ\text{C}/5\text{min}$	25%
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CMe}$	$374\text{mg}/1,0\text{mmol}$ $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	$148\text{mg}/1,0\text{mmol}$ $[\text{Me}_3\text{O} \text{BF}_4]$	$25^\circ\text{C}/5\text{min}$	15%
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CMe}$	$306\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$	$222\text{mg}/1,5\text{mmol}$ $[\text{Me}_3\text{O} \text{BF}_4]$	$25^\circ\text{C}/5\text{min}$	16%

Tab. 40: Analysenergebnisse, Farben und Aggregatzustände der Komplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 =$ Allyl für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$

Verbindungen	Analysenwerte in % gef. (ber.)				Farben	Aggregatzustand
	C	H	M	N		
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	43,55 (43,46)	3,56 (3,65)	24,73 (24,85)	6,29 (6,34)	gelb	fest
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	45,69 (45,95)	4,18 (4,26)	23,34 (23,39)	5,86 (5,96)	gelb	fest
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	27,10 (27,27)	2,15 (2,29)	52,71 (52,84)	3,73 (3,98)	farblos	fest
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$	29,66 (29,47)	3,26 (2,74)	50,99 (50,86)	3,44 (3,83)	farblos	fest
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$	39,61 (36,77)	4,46 (4,12)	27,89 (28,50)	14,97 (14,29)	rosa	fest

4. Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (M = Mn, Re)

Zur Darstellung der Isonitrilkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (M = Mn, Re) wird eine Lösung von $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$ (M = Mn, Re) in CH_3CN mit der äquimolaren Menge ClSnMe_3 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und vom entstandenen NaCl abfiltriert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum fallen beide Komplexe analysenrein an. Die Ausbeute des gelben $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ beträgt 96%, die des farblosen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ 47%.

Einwaagen und Analysenergebnisse sind aus Tab. 41 und 42 ersichtlich.

Tab. 41: Einwaagen zur Darstellung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (M = Mn, Re)

Verbindungen	Einwaagen	
	Cyanocarbonylmetallat	ClSnMe_3
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	344mg/1,5mmol	298mg/1,5mmol
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]$	ClSnMe_3
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$	360mg/1,0mmol	199mg/1,0mmol
	$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]$	ClSnMe_3

Tab. 42: Analysenergebnisse von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnEt}_3$ (M = In, Re)

Komplex	Analysenwerte in % gef. (ber.)				
	C	H	Mn/Re	N	Sn
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{In}(\text{CO})_3\text{CNSnEt}_3$	32,71 (32,48)	3,79 (3,79)	14,71 (14,85)	3,89 (3,79)	31,78 (32,09)
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnEt}_3$	23,82 (23,97)	2,72 (2,80)	37,42 (37,16)	2,89 (2,80)	23,51 (23,69)

5. Darstellung von $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNEr}_3$ (olen = C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 =

Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3,

C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien, C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3,

C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3; Er_3 = SiEt_3 , GeEt_3 , SnEt_3 ,

PbEt_3)

Zur Darstellung der neuen Olefin-dicarbonyl-isonitril-eisen(0)-Verbindungen werden die Cyanocarbonylmetallate $\text{Na}[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (C_4H_6 = Butadien) ¹⁷⁾, $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (C_5H_8 = Pentadien-1,3) ⁵⁾, $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3) ¹⁷⁾, $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (C_6H_{10} = Hexadien-1,3) ⁵⁾, $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien) ⁵⁾, $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3) ²²⁾ und $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3) ²²⁾

in CH_3CN gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge an ClSiMe_3 , ClGeMe_3 , ClSnMe_3 und ClPbEt_3 versetzt. Nach 1h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit C_6H_6 extrahiert und dieses im Vakuum bei Raumtemperatur ebenfalls abgezogen. Ausbeuten 70 - 90 % d. Th.. Die so erhaltenen Öle und Festsubstanzen können weder chromatographisch noch durch Sublimation gereinigt werden.

Die Einwaagen (bezogen auf 150 ml CH_3CN) und Analysenergebnisse, wobei Fe komplexometrisch, Si, Ge, Sn und Pb gravimetrisch als SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 und PbO_2 bestimmt wurden, sind in Tab. 43 zusammengestellt.

Tab. 43: Einwaagen (bezogen auf 150 ml CH_3CN) und Analyseergebnisse der Komplexe $\text{ol en Fe(CO)}_2\text{CNR}_3$
 ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PbEt}_3$)

Komplex	Einwaagen: mg/mmol $\text{Na[ol en Fe(CO)}_2\text{CNR}_3]$	R_3ECl	Analysenwerte in % gef. (ber.)				Ausbeuten (%)
$\text{C}_4\text{H}_6 = \text{Butadien}$							
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)}_2\text{CNSiMe}_3$	323/1,5	163/1,5	45,92 (45,30)	5,14 (5,66)	10,24 (10,21)	20,70 (21,06)	5,15 (5,28)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)}_2\text{CNGeMe}_3$	323/1,5	230/1,5	38,38 (38,79)	4,68 (4,88)	23,78 (23,44)	17,98 (18,03)	4,35 (4,52)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)}_2\text{CNSnMe}_3$	323/1,5	299/1,5	33,66 (33,76)	4,22 (4,25)	33,53 (33,36)	15,67 (15,70)	3,94 (3,46)
$\text{C}_5\text{H}_8 = \text{Pentadien-1,3}$							
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNSiMe}_3$	344/1,5	163/1,5	47,14 (47,33)	5,92 (6,14)	10,37 (10,06)	20,11 (20,00)	4,72 (5,02)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNGeMe}_3$	344/1,5	230/1,5	40,91 (40,82)	5,35 (5,30)	22,35 (22,43)	17,01 (17,25)	4,40 (4,33)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNSnMe}_3$	344/1,5	299/1,5	35,64 (35,73)	4,81 (4,63)	32,49 (32,10)	15,41 (15,10)	3,68 (3,79)

Fortsetzung Tab. 43:

Komplex	Einwaagen: mg/mmol		Analysenwerte in % gef. (ber.)					Ausbeuten (%)
	Na[alenFe(CO) ₂ CN]	R ₂ ECl	C	H	E	Fe	N	
<u>C₆H₈ = Cyclohexadien-1,3</u>								
C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	362/1,5	163/1,5	50,05 (49,50)	5,44 (5,88)	9,98 (9,65)	19,61 (19,20)	4,54 (4,81)	70
C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	362/1,5	230/1,5	42,57 (42,93)	5,07 (5,11)	21,97 (21,62)	16,51 (16,64)	4,20 (4,17)	76
C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	362/1,5	299/1,5	38,00 (37,75)	4,49 (4,49)	31,30 (31,09)	14,91 (14,63)	3,57 (3,67)	83
C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNPbEt ₃	362/1,5	495/1,5	35,36 (35,16)	4,38 (4,52)	40,72 (40,44)	10,62 (10,90)	2,56 (2,73)	73
<u>C₆H₁₀ = Hexadien-1,3</u>								
C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	365/1,5	163/1,5	49,09 (49,16)	6,57 (6,53)	9,39 (9,58)	18,78 (19,05)	5,14 (4,78)	73
C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	365/1,5	230/1,5	42,10 (42,68)	5,59 (5,67)	22,01 (21,49)	16,41 (16,54)	3,66 (4,15)	79
C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	365/1,5	299/1,5	37,59 (37,55)	5,06 (4,99)	30,59 (30,92)	14,51 (14,55)	3,65 (3,65)	80

Komplex	Einwaagen: mg/mmol		Analysenwerte in % gef. (ber.)					Ausbeuten (%)
	Na[olenFe(CO) ₂ CN]	R ₃ ECl	C	H	E	Fe	N	
<u>C₆H₁₀ = 2,3-Dimethylbutadien</u>								
C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	365/1,5	163/1,5	49,39 (49,16)	6,67 (6,53)	9,77 (9,58)	19,23 (19,05)	4,92 (4,78)	89
C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	365/1,5	230/1,5	42,11 (42,63)	5,44 (5,67)	21,38 (21,49)	16,47 (16,54)	4,61 (4,15)	87
C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	365/1,5	299/1,5	37,27 (37,55)	5,21 (4,99)	30,63 (30,92)	14,43 (14,55)	3,61 (3,65)	94
<u>C₇H₁₀ = Cycloheptadien-1,3</u>								
C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	383/1,5	163/1,5	51,19 (51,16)	6,57 (6,28)	9,55 (9,20)	17,89 (18,30)	4,78 (4,59)	82
C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	383/1,5	230/1,5	44,06 (44,65)	5,35 (5,48)	20,57 (20,76)	15,78 (15,97)	4,39 (4,01)	85
C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	383/1,5	299/1,5	39,74 (39,45)	4,97 (4,84)	29,67 (29,99)	14,03 (14,11)	3,46 (3,54)	91

Fortsetzung Tab. 43:

Komplex	Einwaagen: mg/mmol		Analysenwerte in % gef. (ber.)					Ausbeuten (%)
	NaIolenFe(CO) ₂ CN	R ₂ ECI	C	H	E	Fe	N	
<u>C₈H₁₄ = 2,5-Dimethyl-hexadien-1,3</u>								
C ₈ H ₁₄ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	407/1,5	163/1,5	52,64 (52,34)	6,62 (7,22)	8,69 (8,74)	17,54 (17,38)	4,43 (4,36)	69
C ₈ H ₁₄ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	407/1,5	230/1,5	45,28 (45,97)	5,99 (6,34)	19,59 (19,85)	15,58 (15,27)	4,48 (3,83)	78
C ₈ H ₁₄ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	407/1,5	299/1,5	41,60 (40,83)	5,36 (5,63)	28,48 (28,82)	13,69 (13,56)	3,56 (3,40)	89

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 154C (1961).
- 2) D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. Libr. 2, 13 (1976).
- 3) U. Wannagat und H. Seyffert, Angew. Chem. 77, 457 (1965).
- 4) R. B. King, Inorg. Chem. 6, 25 (1967).
- 5) H. Behrens, M. Moll, W. Popp und P. Würstl, Z. Naturforsch. 32b, 1227 (1977).
- 6) H. Behrens und V. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7) W. Hieber, W. Abeck und K. H. Platzner, Z. Anorg. Allg. Chem. 280, 252 (1955).
- 8) E. O. Fischer, R. J. J. Schneider und J. Müller, J. Organomet. Chem. 14, P4 (1968).
- 9) H. Behrens, E. Ruyter und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 251 (1967).
- 10) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).
- 11) H. Behrens und J. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem. 306, 94 (1960).
- 12) H. Behrens und H. Zizlsperger, Z. Naturforsch. 16b, 349 (1961).
- 13) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964).
- 14) R. Nast und M. Rohmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 271 (1956).
- 15) J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 101, 403 (1968).
- 16) H. Behrens und D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 1236 (1966).
- 17) H. Behrens und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 193 (1975).
- 18) M. Moll, H. Behrens, R. Kellner, H. Knöchel und P. Würstl, Z. Naturforsch. 31b, 1019 (1976).

- 19) H. Behrens, H. J. Ranly und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 299 (1974).
- 20) H. Knöchel, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
- 21) H. Behrens, K. Geibel, R. Kellner, M. Moll und P. Würstl, VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Venedig, Abstracts of Papers, 1975, 30.
- 22) M. Moll, H. Behrens und W. Popp, Z. Anorg. Allg. Chem. im Druck (1979).
- 23) E. Sepp, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 24) H. Behrens und W. Popp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 25) E. Sepp, A. Pürzer, G. Thiele und H. Behrens, Z. Naturforsch. 33b, 261 (1978).
- 26) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966).
- 27) M. Freund, Chem. Ber. 21, 931 (1888).
- 28) J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2119.
- 29) H. Behrens, M. Moll und P. Würstl, Z. Naturforsch. 31b, 1017 (1976).
- 30) P. Würstl, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 31) G. Landgraf, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- 32) M. Schneider und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 73, C7 (1974).
- 33) M. Schneider und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 121, 345 (1976).
- 34) M. Cousins und M. L. H. Green, J. Chem. Soc. 1963, 889.
- 35) M. L. H. Green und A. N. Stear, J. Organomet. Chem. 1, 230 (1963).

- 36) W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties
und B. W. Howk, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1601 (1961).
- 37) H. D. Kaesz, R. B. King und F. G. A. Stone, Z. Naturforsch.
15b, 682 (1960).
- 38) E. W. Abel und S. Moorhouse, Angew. Chem. 83, 360 (1971).
- 39) E. W. Abel und S. Moorhouse, J. Chem. Soc., Dalton Trans.
1973, 1706.
- 40) B. J. Brisdon, D. A. Edwards und J. W. White, J. Organomet.
Chem. 175, 113 (1979).
- 41) R. Bruce, F. M. Chaudhary, G. R. Knox und P. L. Pauson, Z.
Naturforsch. 20b, 73 (1965).
- 42) H. D. Murdoch, Z. Naturforsch. 20b, 179 (1965).
- 43) H. D. Murdoch und E. Weiss, Helv. Chim. Acta 45, 1927 (1962).
- 44) R. A. Plowman und F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 17b, 575
(1962).
- 45) M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, J. Chem. Soc. 1963, 189.
- 46) G. Sbrana, G. Braca, F. Piacenti und P. Pino, J. Organomet.
Chem. 13, 240 (1968).
- 47) W. W. Prichard, U. S. P. 2600571 (1952); Chem. Abs. 46, 10188
(1952).
- 48) R. F. Heck und D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 82, 750
(1960).
- 49) R. F. Heck und D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4438
(1960).
- 50) R. F. Heck und D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1097
(1961).
- 51) B. L. Shaw, Proc. Chem. Soc. 1960, 247.

- 52) C. L. Aldridge, H. B. Jonassen und E. Pulkinnen, Chem. & Ind. (London) 1960, 374.
- 53) H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämää, D. W. Moore und A. G. Whittaker, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2586 (1958).
- 54) R. B. King und M. Ishaq, Inorg. Chim. Acta 4, 258 (1970).
- 55) R. Seip, Acta Chem. Scand. 26, 1966 (1972).
- 56) M. Schneider und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 121, 189 (1976).
- 57) A. E. Smith, Inorg. Chem. 11, 165 (1972).
- 58) W. E. Oberhansli und L. F. Dahl, J. Organomet. Chem. 3, 43 (1965).
- 59) M. Kh. Minasyan, Yu. T. Struchkov, I. I. Kritskaya und R. L. Avoyan, Zh. Strukt. Khim. 7, 903 (1966).
- 60) G. Davidson und D. C. Andrews, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 126.
- 61) F. L. Hirschfeld und D. Rabinovich, Acta Crystallogr. A29, 510 (1973).
- 62) S. C. Abraham, Acta Crystallogr. A25, 165 (1969).
- 63) U. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Report 3794, Oak Ridge Tennessee 1965; Upd. 1971; Version TR 440: W. Kehr, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 64) H. Behrens, G. Thiele, A. Fürzer, F. Würstl und M. Moll, J. Organomet. Chem. 160, 255 (1978).
- 65) F. Bonati und G. Minghetti, Inorg. Chim. Acta 9, 95 (1974).
- 66) L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, S. 33, Wiley & Sons, London 1969.
- 67) Organikum, 9. Aufl., S. 105, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.

- 68) E. S. Magyar und C. P. Lillya, J. Organomet. Chem. 116, 99 (1976).
- 69) L. J. Todd und J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 80, C31 (1974).
- 70) O. A. Gansow, A. R. Burke und G. N. LaMar, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 456.
- 71) R. K. Harris und B. E. Mann, NMR and the Periodic Table, S. 15f, Academic Press, New York 1978.
- 72) A. Oudemans und T. S. Sorensen, J. Organomet. Chem. 156, 259 (1978).
- 73) J. W. Faller und D. A. Haitko, J. Organomet. Chem. 149, C19 (1978).
- 74) A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Ustynyuk, I. I. Kritskaya und G. A. Shchembelov, J. Organomet. Chem. 14, 395 (1968).
- 75) K. Vrieze, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (L. M. Jackman und F. A. Cotton), S. 441, Academic Press, New York 1975.
- 76) J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina und A. Jakubowski, J. Organomet. Chem. 52, 361 (1973).
- 77) J. W. Faller und A. M. Rosan, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3388 (1976).
- 78) C. E. Holloway, J. D. Kelly und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. 1969, 931.
- 79) J. W. Faller, M. E. Thomsen und M. J. Mattina, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2642 (1971).

- 80) J. W. Faller, Advances in Organometallic Chemistry (F. G. A. Stone und R. West) Bd. 16, S. 211, Academic Press, New York 1977.
- 81) J. K. Becconsall und S. O'Brien, Chem. Commun. 1966, 720.
- 82) J. W. Faller und M. J. Incorvia, Inorg. Chem. 7, 840 (1968).
- 83) H. Friebolin, NMR-Spektroskopie, S. 79f, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 84) H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. 77, 353 (1974).
- 85) C. G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem. 152, C13 (1978).
- 86) C. G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, Chem. Ber. 108, 1502 (1975).
- 87) R. S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960).
- 88) P. Gillespie, P. Hofmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und J. Ugi, Angew. Chem. 83, 691 (1971).
- 89) T. A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse und T. D'Ottavio, J. Amer. Chem. Soc. 101, 3812 (1979).
- 90) P. Hofmann, Z. Naturforsch. 33b, 251 (1978).
- 91) R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1417 (1968).
- 92) R. Nast, Angew. Chem. 64, 620 (1952).
- 93) W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber. 96, 1643 (1963).
- 94) G. Dolcetti, L. Busetto und A. Palazzi, Inorg. Chem. 13, 222 (1974).
- 95) H. Brunner, Chem. Ber. 102, 305 (1969)

- 96) A. Efraty, R. Arneri und W. A. Ruda, Inorg. Chem. 16, 3124 (1977).
- 97) J. Hills, V. Hagen, H. Ludwig und K. Rühlmann, Chem. Ber. 99, 776 (1966).
- 98) K. Rühlmann, Chem. Ber. 94, 2311 (1961).
- 99) H. Behrens und K.-H. Trummer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 100) V. Schneider, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 101) W. P. Fehlhammer und D. Achatz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 102) F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 1. Aufl. S. 681f, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 103) J. Tamas und P. Miklos, Org. Mass. Spectrom. 10, 859 (1975).
- 104) H. Behrens, K. Moll, W. Popp, H.-J. Seibold, E. Sepp und P. Würstl, J. Organomet. Chem. im Druck.
- 105) P. Merbach, P. Würstl, H.-J. Seibold und W. Popp, J. Organomet. Chem. im Druck.
- 106) J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem. 13, 399 (1968).
- 107) O. S. Mills und G. Robinson, Acta Crystallogr. 16, 758 (1963).
- 108) A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 365 (1975).
- 109) C. G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, J. Organomet. Chem. 66, C49 (1974).
- 110) L. Kruczyński und J. Takats, Inorg. Chem. 15, 3140 (1976).
- 111) L. Kruczyński und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc. 96, 932 (1974).
- 112) H. A. Busch und R. Clark, Inorg. Chem. 14, 226 (1975).

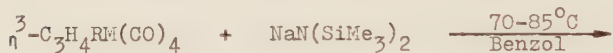
- 11) F. A. Cotton, loc. cit. 75, S. 377.
- 114) R. D. Adams und F. A. Cotton, loc. cit. 75, S. 489.
- 115) H. S. Nametkin, S. P. Gubin, A. I. Nekhaev und V. D. Tyurin,
J. Organomet. Chem. 114, 299 (1976).
- 116) A. J. Pearson, Aust. J. Chem. 29, 1679 (1976).
- 117) D. H. Gibson und Tek-sing Ong, J. Organomet. Chem. 155, 221
(1978).
- 118) D. Leibfritz und H. tom Dieck, J. Organomet. Chem. 105, 255
(1976).
- 119) A. Vessieres und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. 108, C5
(1976).
- 120) A. Vessieres, D. Touchard und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem.
118, 93 (1976).
- 121) T. H. Whitesides und R. A. Budnik, Inorg. Chem. 14, 664 (1975).
- 122) R. Edwards, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson und J. Lewis
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2105.
- 123) A. Reckziegel und E. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 3, 341
(1965).
- 124) G. Cardaci und G. Concetti, J. Organomet. Chem. 90, 49 (1974).
- 125) F. A. Van-Catledge, S. D. Ittel und J. P. Jesson, J. Organo-
met. Chem. 168, C25 (1979).
- 126) J. D. Warren und R. J. Clark, Inorg. Chem. 9, 373 (1970).
- 127) J. D. Warren, E. A. Busch und R. J. Clark, Inorg. Chem. 11,
452 (1972).
- 128) R. J. Gillespie, J. Chem. Educ. 47, 18 (1970).

- 129) E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).
- 130) T. A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 99, 7546 (1977).
- 131) M. Moll, H.-J. Seibold und W. Popp, J. Organomet. Chem. im Druck.
- 132) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 393, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 133) E. Wurzschnitt, Chem.-Ztg. 74, 27 (1950).
- 134) Inorganic Synthesis, VIII, 15 (1966).
- 135) W. Hieber und H. Beutner, Z. Naturforsch. 15b, 323 (1960).
- 136) W. Hieber und H. Beutner, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 101 (1963).
- 137) J. C. Hileman, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 1, 933 (1962).
- 138) D. Seyferth und L. G. Vaughan, J. Organomet. Chem. 1, 138 (1963).
- 139) R. M. G. Roberts, J. Organomet. Chem. 18, 307 (1969).
- 140) H. H. Willard und L. R. Perkins, Anal. Chem. 25, 1634 (1953).

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der Arbeit wird die Darstellung der η^3 -Allyl-monocyano-carbonylmetallate $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ bzw. $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$ sowie deren Isonitril-derivaten $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNCMe}$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ (C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNCMe}$ beschrieben.

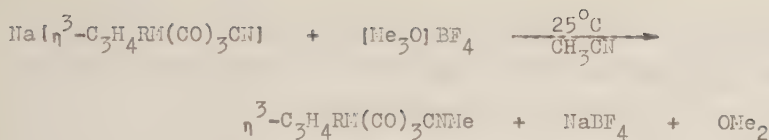
Die Synthese der Cyano-carbonylmetallate erfolgt durch Umsetzung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ bzw. $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$:



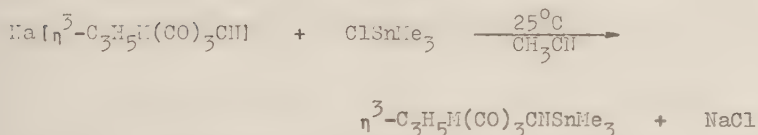
(C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$ und



Die neuen Anionen, die auf anderen Wegen nicht dargestellt werden können, lassen sich mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ bzw. ClSnMe_3 alkylieren bzw. stannylisieren.



und



(C_3H_5 = Allyl für $\text{R} = \text{H}$; C_4H_7 = 2-Methylallyl für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{In, Re}$),

wobei die neutralen Isonitrilkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$ gebildet werden.

Eine am $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{In}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse hat gezeigt, daß das Manganatom, bei Betrachtung der Allylgruppe als einzähnigem Liganden, in Form einer trigonalen Bipyramide fünf-fach koordiniert ist. Die beiden axialen Positionen werden vom Isonitrilliganden und einer Carbonylgruppe besetzt, die äquatorialen Positionen vom Allylliganden und den beiden anderen CO-Molekülen.

Aufgrund von ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß diese Ligandenanordnung für alle Komplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO, CN}^-, \text{CNMe, CNSnMe}$) auch in Lösung zutrifft, wobei speziell auch für die Tetracarbonylkomplexe

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ru(CO)}_4$ - entgegen früheren Anschauungen - formal eine trigonal-bipyramidale Geometrie diskutiert werden muß. Weiterhin wurde anhand der ^{13}C -NMR-Spektren dieser Komplexe ihr dynamisches Verhalten in Lösung bis ca. 50°C untersucht, das mit einer einfachen Rotation des Allylsystems bei starrem $\text{N(CO)}_5\text{L}$ -Fragment ($\text{L} = \text{CO}, \text{CN}^-, \text{CNMe}, \text{CNSnMe}_3$) beschrieben werden kann.

Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Darstellung neuer olefinsubstituierter Isonitrilkomplexe des Eisens, die bei den Reaktionen von Cyano-carbonylmetallaten $\text{Na(olenFe(CO)}_2\text{CN)}$ mit ClSiMe_3 , ClGeMe_3 , ClSnMe_3 und ClPbEt_3 erhalten werden:



(olen = C_4H_6 = Butadien, C_5H_8 = Pentadien-1,3, C_6H_8 = Cyclohexadien-1,3, C_6H_{10} = Hexadien-1,3, C_6H_{10} = 2,3-Dimethylbutadien, C_7H_{10} = Cycloheptadien-1,3, C_8H_{14} = 2,5-Dimethylhexadien-1,3; $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PbEt}_3$).

Die Massenspektren dieser Isonitrilkomplexe werden vergleichend diskutiert, wobei insbesondere auf das olefinspezifische Fragmentierungsverhalten eingegangen wird. Schließlich wird mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie das dynamische Verhalten dieser quadratisch-pyramidal strukturierten Komplexe in Lösung untersucht, wobei

nachgewiesen⁸ werden kann, daß bei eingefrorener Rotation zwei Isomere mit jeweils basalem Isonitrilliganden vorliegen. Die Dynamik dieser Komplexe läßt sich am besten durch eine Drehung der beiden Molekülfragmente des Dien- oder $\text{Fe(CO)}_2\text{CHSiR}_3$ -Restes relativ zueinander beschreiben.

LEBENS LAUF

Hans-Jürgen S e i b o l d

geboren am 26. 7. 1949 in Nürnberg als Sohn des städt. Angestellten
Hans Seibold und seiner Ehefrau Anneliese Seibold, geb. Eibl.

Seit dem 22. 2. 1974 verheiratet mit Ulrike Seibold, geb. Fotschki.

Schulbildung und Studium:

1955 - 1960 Volksschule in Nürnberg

1960 - 1970 Martin-Behaim-Gymnasium in Nürnberg

Reifezeugnis vom 20. 6. 1970

Seit dem Wintersemester 1970/71 Studium der Chemie an der Friedrich-
Alexander Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorprüfung am 11. 2. 1974

Diplomchemiker-Hauptprüfung am 15. 8. 1976

Diplomarbeit von März 1976 - August 1976:

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Olefin-cyano-dicarbonylfer-
raten(O) mit Chlortrimethylsilan, Chlortriphenylgerman und Chlor-
trimethylstannan."

Vom 1. 3. 1976 bis 30. 6. 1978 studentische bzw. wissenschaftliche
Hilfskraft, seit 1. 7. 1978 Verwalter der Dienstgeschäfte eines
wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Che-
mie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

